

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI, TIZI-OUZOU

Université



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie
Option : Chimie Appliquée

Présentée par

M^{elle} ANNANE KAHINA

SUJET

***EXTRACTION ET TRANSPORT DES IONS DE CADMIUM
(II) PAR MEMBRANES D’AFFINITE DANS DES
DISPOSITIFS MICROFLUIDIQUES***

Devant le jury d'examen composé de

M ^r Smail MEZIANE	Professeur	U.M.M.T.O	Président
M ^r Amar SAHMOUNE	Professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur
M ^r Christophe INNOCENT	Chargé de recherche HDR	CNRS Montpellier	Co-Rapporteur
M ^{elle} Sophie TINGRY	Chargée de recherche HDR	CNRS Montpellier	Examinatrice
M ^r Mostéfa KAMECHE	Professeur	U.S.T.O	Examineur
M ^r Rachid Delimi	Professeur	Université d'Annaba	Examineur

Soutenue le 16/06/2015

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou dirigé par **Mr SAÏMOUNE Amar** (Professeur) en collaboration avec l'institut Européen des Membranes (IEM)-Montpellier-France, dirigé par **Mr INNOCENT Christophe** (chargé de recherche). Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'ils m'ont réservé dans leur laboratoire, leurs encouragements et la pertinence de leurs remarques, ainsi que pour la sollicitude constante qu'ils m'ont témoignée lors de l'accomplissement de ce travail.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Madame **TINGRY Sophie**, Chargée de Recherche à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier, pour sa confiance, sa patience, son soutien, sa gentillesse, sa disponibilité, sa grande serviabilité et ses encouragements et la compétence dont elle a fait preuve en m'apportant de l'aide à chaque fois que j'en ai eu besoin durant ces années et d'avoir accepté de faire partie du jury et de juger ainsi mon travail.

Mes plus sincères remerciements vont à tous les membres du jury, *président, rapporteurs et Examineurs*, pour l'attention qu'ils ont bien voulu porter à mon travail ainsi que pour les remarques enrichissantes et les commentaires apportés pour valoriser mes travaux et en élargir les perspectives. Je remercie très chaleureusement le professeur **MEZIANE Smail** de l'UMMTO pour l'honneur qu'il m'a fait de présider ce jury et aux professeurs **KAMECHÉ Mustapha** de l'Université d'Oran et **DELIMI Rachid** de l'université Badji-Mokhtar de Annaba pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger cette thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements au ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique algérien (MESRS) pour la bourse à l'étranger (PNE) qu'il m'a octroyé pour effectuer cette recherche. Merci également à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour son aide.

Je tiens également à remercier Messieurs les professeurs de l'institut Européen des membranes (**IEM**) **Philippe MIELLE** et **G. pourcelly**, ancien et actuel directeurs de CNRS de m'avoir accueillie au sein de leur établissement et de m'avoir permis de réaliser ce travail de recherche.

Je remercie le personnel technique du CNRS pour avoir réalisé les analyses et la caractérisation de la membrane, merci à **DIDIER COT** pour les images MEB, **VALERIE** pour les analyses SAA, **NATHALIE** pour l'analyse thermique, **Arie VANDER LEE** pour l'analyse RX et tous les autres pour leur soutien.

Je tiens ensuite à remercier tout particulièrement et chaleureusement l'ensemble du personnel administratif et des thésards de CNRS, en particulier *florence, nathalie, leiticia, sophie, vincent techer, karima, nadia* et les autres pour leur soutien, aide et disponibilités.

Je voudrais aussi remercier tous les membres de l'atelier de CNRS pour leur aide précieuse dans la conception et la réalisation des cellules microfluidiques ainsi que pour leur disponibilité.

Il m'est agréable d'adresser mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont apporté de près ou de loin, aide et conseils lors de l'élaboration de cette thèse de doctorat. Un grand merci à mes amies et collègues de l'université de Tizi-Ouzou.

Enfin mes pensées vont vers mes parents qui ont toujours été là pour moi, et m'ont soutenu, merci à toute ma famille (frères, sœurs, beaux frères et mes adorables neveux (*adel, oussama, amine, abderahmane et farouk*), ma grand-mère, mes oncles et mes tantes) pour leur amour, leur soutien et leur aide durant toutes mes années d'étude. Je n'aurais pas pu réussir sans vous.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>I.1. LE CADMIUM</i>	<i>6</i>
I.1.1. Généralités sur le cadmium.....	6
I.1.2. Comportement chimique du cadmium en solution	7
I.1.3. Effets du cadmium sur les organismes vivants	9
<i>I.2. LA MICROFLUIDIQUE</i>	<i>10</i>
I.2.1. Introduction.....	10
I.2.2. Définition.....	10
I.2.3. Les origines de la microfluidique.....	11
I.2.4. Microfluidique et écoulements à faibles dimensions.....	12
<i>I.3. LA MICROTECHNOLOGIE : ETAT DE L'ART.....</i>	<i>15</i>
I.3.1. Miniaturisation.....	15
I.3.1.1 Intérêt de la miniaturisation:	15
I.3.2. Microsystèmes	16
I.3.2.1. Introduction.....	16
I.3.2.2. Définition	17
I.3.2.3. Domaines d'application	17
I.3.2.4 Chronologie des microsystèmes.....	19
I.3.3. La Microfabrication	19
<i>I.4. GENERALITES SUR LES MEMBRANES D’AFFINITE.....</i>	<i>20</i>
I.4.1. Définition.....	21
I.4.2. Classification des membranes.....	21
I.4.2.1. Fonction	21
I.4.2.2. Morphologie.....	22
I.4.2.3. Géométrie.....	23
I.4.2.4. Structure.....	24
I.4.2.5. Matériau de la membrane.....	24
I.4.3. Membranes biologiques	26
I.4.4. Membranes liquides	26

I.4.4.1. Différents types de membrane liquide	27
I.4.4.2. Membranes polymères plastifiées.....	29
✓ Composants d'une membrane polymère plastifiée (MPP).....	30
I.4.4.3. Transport à travers une membrane liquide.....	31
I.4.4.3.a. Différents types de transport	31
I.4.4.3.b. Description du mécanisme de transport.....	33
I.4.4.3.c. Mécanismes de transport dans les MPP.....	34
I.5. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET PAR MEMBRANES D'AFFINITE DES METAUX	35
I.6. CONCLUSION REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	46

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

II.1. PRODUITS CHIMIQUES.....	53
II.1.1 .Transporteur	53
II.1.2. Plastifiant et solvants.....	54
II.1.3. Support polymère (Triacétate de cellulose (TAC))	55
II.1.4. Composés inorganiques.....	55
II.1.5. Elaboration des membranes MPP et MLS.....	55
II.1.5.a. Elaboration de la membrane plastifiée (MPP).....	56
II.1.5.b Elaboration de la membrane liquide supportée (MLS).....	56
II.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	57
II.2.1. Cellule d'extraction microfluidique en forme d'un double Y	57
II.2.1.a. Description du montage de la cellule en double Y sur son support	57
II.2.1.b. Description de la cellule en forme d'un double Y	58
II.2.1.c. Actionnement des fluides en microfluidique	61
II.2.2. Cellule microfluidique en serpentin utilisée pour le transport membranaire.....	62
II.2.2.a. Description du montage de la cellule en serpentin sur son support	62
II.2.2. b. Description de la cellule en serpentin	63
II.2.2.c. Pompe péristaltique.....	65
II.2.3. Cellule de transport classique (conventionnelle).....	66
II.2.4. Potentiostat	67

II.3. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATION	67
II.3.1. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	67
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	68
II.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	69
II.3.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	69
II.3.5. Spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier (IRTF Nexus).....	70
II.3.6. Diffraction des rayons X.....	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	71

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : EXPERIENCES D'ELECTROEXTRACTION DU Cd^{2+} DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN FORME Y

III. EXPERIENCES D'ELECTRO EXTRACTION DU Cd DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN FORME D'UN DOUBLE Y.....	72
III.1. Introduction	72
III.2. Expériences d'extraction en microfluidique.....	72
III.3. Choix de l'indicateur coloré.....	73
III.4. Influence du débit.....	74
III.5. Influence du débit en présence du cadmium	75
III.6. Influence d'un champ électrique sur la diffusion des ions Cd^{2+}	78
III.6.1. Calcul du débit molaire de Cd^{2+}	78
III.6.2. Influence de l'électrolyte NaCl (0,1M) associé à la solution de $CdCl_2$ à $10^{-4}M$ sur la diffusion des ions Cd^{2+} dans KCl 0,1M.....	79
III.7. Conclusion.....	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	82

CHAPITRE IV: TRANSPORT MEMBRANAIRE DES IONS CD^{2+} DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN SERPENTIN

IV. TRANSPORT MEMBRANAIRE DES IONS Cd^{2+} DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN SERPENTIN.....	84
IV.1. Caractérisation de la membrane polymère plastifiée (MPP).....	84
IV.1. 1. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	84
IV.1.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF)	86

IV.1.3. Caractérisation par analyse thermique	87
IV.1.4. Caractérisation par RX.....	92
IV.2. Conditions expérimentales de réalisation du transport	93
IV.2.1. Mécanisme de complexation et du transport membranaire du Cd (II).....	94
IV.3. Transport des ions Cd ²⁺ par la MPP dans la cellule microfluidique.....	95
IV.4. Paramètres influençant le transport des ions Cd ²⁺ dans le système microfluidique.....	97
IV.4.1. Paramètres liés aux deux phases aqueuses.....	97
IV.4.1.a. Influence du volume des phases aqueuses source et réceptrice.....	97
IV.4.1.b. Effet de la concentration de NaCl dans la phase source sur le transport du Cd.....	101
IV.4.1.c. Influence de la composition de la phase réceptrice.....	102
IV.4.1.d. Influence de la concentration en HClO ₄	103
IV.4.2. Paramètres liés au procédé microfluidique	104
IV.4.2.a. Effet du diamètre des tubes sur le transport du Cd(II)	104
IV.4.2.b. Influence du débit des solutions alimentation et réceptrice	105
IV.4.2.c. Effet de la géométrie de la cellule à multicanaux.....	110
IV.5. Comparaison du transport de Cd entre cellule microfluidique et cellule conventionnelle ..	112
IV.6. Etude de la stabilité de la MPP dans la cellule à microcanaux	115
IV.7. Transport compétitif de Cd ²⁺ à partir d'un mélange Cd-Zn-Pb par la MPP	116
IV.8. Transport des ions Cd ²⁺ à travers les membranes MLS en configuration microfluidique	117
IV.8.1. Transport du cadmium à travers les MLS dans la cellule à microcanaux.....	117
IV.8.2. Comparaison du transport de Cd dans les MLS et les MPP.....	118
IV.9. Conclusion	121
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	122
CONCLUSION GENERALE.....	124
ANNEXES	126

***LISTE DES ABREVIATIONS
ET DES SYMBOLES***

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

Abréviations :

2-NPOE	2-Nitro phényloctyle éther
2-NPPE	2-Nitro phénylpentyle éther
2,4-D	Acide 2,4-dichloro phénoxy acétique
ADN	Acide désoxyribonucléique.
Alamine 336	Trioctyl/tridecyl alkyl amines
Alamine 304	Trilaurylamine
Aliquat 336	Tri-octyl méthyl ammonium chloride
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATR	Réflexion totale atténuée
AuNP	Nanoparticules d'or
Bio MEMS	Systèmes Micro-Electro-Mécanique bio médical
CE	Contre électrode
D2EHPA	Acide di (2-éthylhexyl) phosphorique
DOP	Dioctyl phthalate
DOS	Dioctyl sébacate
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ED	Electrodialyse
FFAT	5-(4-Phenoxyphényle)-6H-1,3,4-thiadiazine-2-amine
IRTF	Infrarouge à transformée de fourrier
MD	Distillation par membrane
MEB	Microscope électronique à balayage
MEMS	Systèmes Micro-Electro-Mécanique
MEMS RF	Systèmes Micro-Electro-Mécanique Radio Fréquence
MF	Microfiltration
ML	Membrane liquide
MLE	Membrane liquide à émulsion
MLS	Membrane liquide supportée
MLV	Membrane liquide volumique ou épaisse
MOEMS	Microsystèmes Opto-Electro-Mécaniques
MPP	Membrane polymère plastifiée
MST	Microsystèmes Technologies
NEMS	Nanosystèmes

NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
OMS	Organisation mondiale de la santé
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PV	Pervaporation
PVC	Chlorure de polyvinyle
RE	Electrode de référence (Reference Electrode)
SAA	Spectrophotométrie d'absorption atomique
TAC	Triacétate de cellulose
TBA	Tri-n-butylamine
TBEP	Tris(2-butoxyethyl)phosphate
TBP	Tributylphosphate
TDA	Tris(2,6-diphenylbenzyl)amine
TDDA	Tridodecyl amine
TDPNO	4-(1-n-tridecyl) pyridine N-oxide
TEHP	Tris-(2-éthylhexyl) phosphate
THA	Tri-n-hexylamine
THF	Tétrahydrofurane
TIOA	Tri-isooctylamine
TLM	Microscopie optique thermique
TOA	Tri-n-octyl amine
UF	Ultrafiltration
WE	Electrode de travail (Working Electrode)
μ-TAS	Systèmes micro analyse totale

Symboles:

D	Coefficient de diffusion moléculaire (s.m ⁻²)
C	Concentration (mol.L ⁻¹)
J	Flux (mole.cm ⁻² .s ⁻¹)
Pe	Nombre de Péclet (adim)
Re	Nombre de Reynolds (adim)
S	Surface (m ²)
t	Temps (s)
U	Vitesse (m/s)
L	Longueur (m)

Lettres grecques

ΔC	Gradient de concentration
ΔP	Gradient de pression
ΔE	Gradient de potentiel électrique
ΔT	Gradient de température.
λ	Longueur d'onde (m)
μ	Viscosité (Pa.s)
η	Viscosité cinématique (mPa.s)
ρ	Masse volumique (g/cm ³)

Introduction Générale

La nécessité d'améliorer les performances et les rendements des méthodes classiques de fabrication de divers produits tels que les composants et puces en électronique, les médicaments, de réduire les durées des analyses biologiques et d'intensifier sélectivement la séparation et la purification de divers produits chimiques a orienté la recherche vers la conception de systèmes miniaturisés.

La microfluidique est une science qui s'intéresse aux écoulements de fluides dans des dispositifs miniaturisés qui comprennent de petits canaux et composants (de quelques microns à des centaines de micromètres) reliés à des réservoirs qui contrôlent l'écoulement des liquides. Les applications de la microfluidique dans divers domaines comme l'analyse, la séparation, la purification de produit sont devenues courantes et permettent une meilleure valorisation des produits traités, tant sur le plan environnemental que financier.

Depuis 2000, l'utilisation de dispositifs microfluidiques dans le domaine de la chimie inorganique pour l'extraction liquide-liquide des métaux rares et/ou polluants a connu un développement rapide. La plupart des travaux réalisés avec ce concept ont été effectués dans des systèmes basés sur la microextraction sur puce. Les métaux sont généralement extraits en phase organique sous forme de paires d'ions. Cette miniaturisation des systèmes d'extraction présente plusieurs avantages tels que la réduction de la quantité de réactifs et du temps de l'extraction.

L'extraction des métaux par les membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques a suscité également beaucoup d'intérêt et a connu un bel essor depuis 1996. Les membranes sont aujourd'hui impliquées dans de nombreuses applications industrielles, telles que le traitement des eaux usées, la séparation de gaz, la pervaporation, la production d'énergie et les applications biomédicales. La membrane est utilisée comme une barrière sélective séparant deux fluides permettant la concentration, l'élimination et la séparation des composants. Son rôle est d'assurer une bonne sélectivité avec une faible résistance au transfert tout en ayant une bonne résistance mécanique. Les systèmes d'extraction membranaires ont été réduits et mis en œuvre à l'échelle de puces microfluidiques pour contrôler, manipuler et analyser les flux de dimensions submillimétriques. Ces dispositifs sont constitués d'un système triphasé contenant une membrane liquide supportée (MLS) serrée entre deux substrats, chacun ayant des structures de microcanaux en face de la membrane. Pour éviter la courte durée de vie des MLS causée par la fuite progressive de l'extractant et du solvant de la membrane, les

membranes polymères plastifiées (MPP) ont été développées en raison de leurs bonnes sélectivités, leurs stabilités sur le long terme et leur résistance chimique. La membrane peut être utilisée pour séparer sélectivement les solutés d'une manière analogue à celle des MLS avec l'avantage d'une excellente stabilité et une durée de vie plus grande. En ce qui concerne le transport d'ions métalliques à travers les membranes d'affinité en microfluidique, la littérature rapporte peu de travaux en raison du récent développement de ce domaine (2011). L'application des MLS pour le transport des ions métalliques dans un dispositif microfluidique améliore nettement les performances de ces membranes.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à l'intégration des MPP dans un système microfluidique pour l'extraction des ions Cd^{2+} . Ce travail original constitue la première étude des MPP dans ce type de système.

Nous avons étudié, dans un premier temps, les propriétés originales des écoulements microfluidiques associées à un champ électrique afin de séparer efficacement les ions Cd^{2+} présents avec d'autres espèces ioniques dans une cellule microfluidique à deux canaux en polydiméthylsiloxane (PDMS).

Nous nous sommes également intéressés au développement d'un système microfluidique intégrant une membrane polymère plastifiée (MPP) appliquée à l'extraction des ions cadmium (Cd^{+2}) présents en solution aqueuse en présence de l'Aliquat 336 comme transporteur d'anions.

Cette thèse se compose de quatre chapitres et sa structure globale est représentée de manière synthétique sur la figure 1.

Nous rappelons, tout d'abord, dans le premier chapitre les généralités sur la chimie du cadmium, choisi comme cation modèle dans notre étude, l'état de l'art sur l'élaboration des microsystèmes et composants MEMS (systèmes micro-électromécaniques) ainsi que des notions de base concernant les membranes d'affinités qui seront utiles pour les deux chapitres suivants.

Dans le chapitre II, nous présenterons les différents produits chimiques et nous décrirons les cellules microfluidiques et les montages expérimentaux, puis, les méthodes et techniques d'analyse utilisées dans ce travail.

Dans le chapitre III, nous présenterons les résultats expérimentaux des expériences d'extraction liquide du cadmium réalisés dans un dispositif miniaturisé en double Y. Nous

déterminerons le débit de circulation des solutions aqueuses et les conditions de diffusion et de séparation d'espèces ioniques dans la cellule microfluidique en présence et en absence d'un champ électrique.

Nous exposerons, ensuite dans le chapitre VI, les résultats du transport des ions Cd^{2+} à travers la membrane plastifiée (MPP) réalisé dans une cellule microfluidique en serpentin. Nous présenterons en premier la caractérisation de la membrane plastifiée déterminée par différentes méthodes d'analyses puis nous présenterons les résultats de l'influence de différents paramètres physiques et chimiques tels que le volume des deux phases aqueuses, la géométrie des canaux, le débit d'écoulement des solutions des phases aqueuses, la composition des deux phases aqueuses sur l'extraction membranaire du cadmium. Les résultats seront comparés à ceux obtenus dans la cellule conventionnelle.

Les principaux résultats scientifiques seront récapitulés dans la conclusion générale. Des perspectives sur des travaux futurs seront dressées pour explorer des aspects non traités dans le travail de cette thèse.

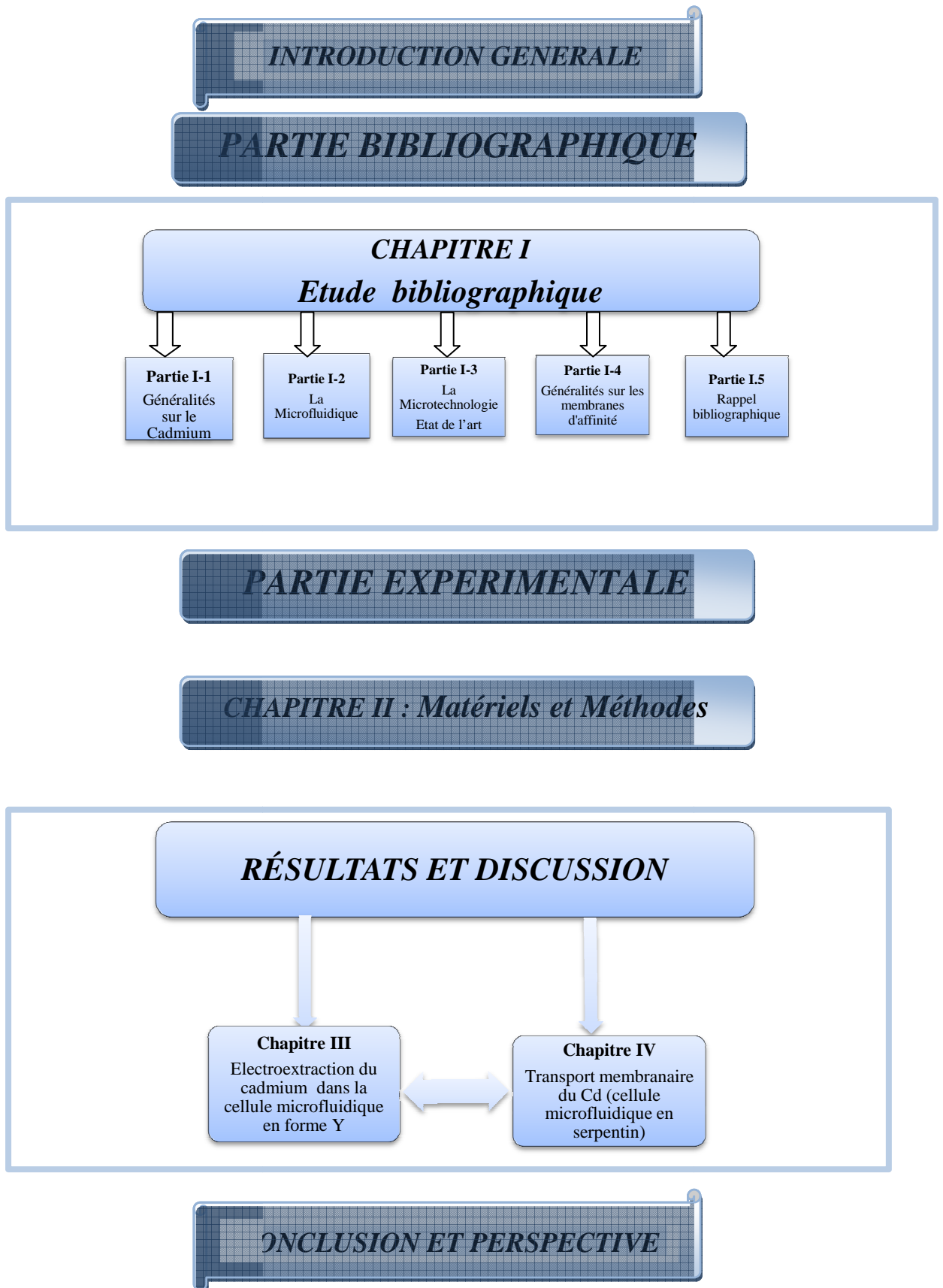


Figure 1: Organigramme présentant les différents chapitres de la thèse

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

Etude bibliographique

L'extraction des métaux en général et du cadmium en particulier est obtenue par différentes techniques en l'occurrence l'extraction liquide-liquide et les membranes d'affinités.

La nécessité d'améliorer les performances de ces méthodes à suscité les chercheurs à développer ou à miniaturiser les systèmes d'extraction classiques.

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur le cadmium, la microfluidique, les origines et l'utilisation de la microfluidique dans les divers domaines.

Enfin, nous focaliserons notre présentation sur les procédés à membranes d'affinité, leur intégration dans les dispositifs microfluidiques et leurs applications à l'extraction des métaux.

I.1. LE CADMIUM

I.1.1. Généralités sur le cadmium

Le cadmium est un élément naturel, présent à l'état de traces dans l'écorce terrestre où il est souvent associé au zinc et au plomb. C'est un métal blanc argenté, très malléable et ductile qui présente une grande résistance à l'oxydation et une bonne conductibilité électrique [1]. Il appartient à la famille des métaux de transition et possède 8 isotopes naturels stables.

Le problème principal avec les métaux lourds et particulièrement le cadmium, est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle (incendies de forêt, éruptions volcaniques, érosion et altération atmosphérique des roches contenant du cadmium) ou anthropiques (production de zinc, incinération de déchets, combustion des combustibles minéraux solides, fioul lourd).

Principales utilisations

Les propriétés chimiques du cadmium présentent beaucoup de similitude avec celles du zinc, il possède une résistance à la corrosion dans diverses atmosphères et plus particulièrement au milieu marin, après dépôt par électrolyse, il constitue de ce fait un revêtement protecteur de qualité pour l'acier (cadmiage). Son apparence brillante lui confèrent une large utilisation en électronique (dans l'industrie des automobiles, des avions, des navires, dans le domaine des constructions et des moyens de communications...etc). Il est également ajouté comme stabilisant (anti-UV) dans les plastiques (le polychlorure de vinyle). Mais son utilisation essentielle, à plus de 70%, concerne la fabrication des accumulateurs et les piles rechargeables Ni-Cd. Il s'oxyde très peu à température ambiante. En solution, il se trouve principalement sous la forme de cation à l'état d'oxydation +II [2].

- ✓ Les oxydes de cadmium (CdO) sont utilisés dans l'industrie chimique, pour l'élaboration de batteries, la galvanoplastie, dans les accumulateurs électriques, comme stabilisants pour matières plastiques et pigment pour émaux.
- ✓ Le sulfure de cadmium (CdS) est utilisé comme pigment dans la fabrication des matières plastiques, des produits en céramique, en verre et en émail, comme colorants dans les diverses industries et comme pigment et stabilisant notamment dans le polychlorure de vinyle.
- ✓ Le chlorure de cadmium (CdCl₂) sert dans la teinture et la galvanoplastie.

I.1.2. Comportement chimique du cadmium en solution

Spéciation du cadmium

Le cadmium peut réagir avec les gaz tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, le dioxyde et trioxyde de soufre et l'acide chlorhydrique pour former des oxydes de cadmium (CdO), des carbonates (CdCO_3), des hydroxydes (Cd(OH)_2), des sulfures (CdS) et des chlorures (CdCl_2).

La figure I.1 décrit le comportement chimique du cadmium en milieu aqueux en fonction du pH. La spéciation du cadmium en milieu aqueux est gouvernée par les espèces présentes dans le milieu; il peut précipiter sous forme d'un carbonate CdCO_3 ou d'un sulfate CdSO_4 . Pour un $\text{pH} < 6$, le cadmium est très soluble. A un $\text{pH} > 5,5$ le cadmium peut précipiter avec les ions hydroxydes pour donner le précipité Cd(OH)_2 .

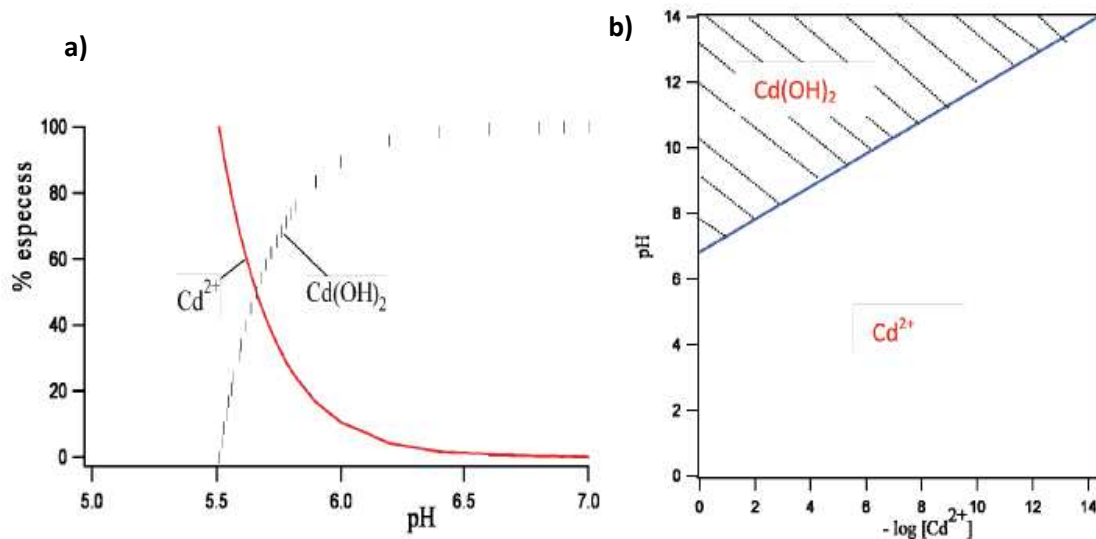


Figure I.1 : Diagramme de précipitation du cadmium en fonction du pH.

La figure I.2 montre le diagramme de spéciation de l'ion cadmium à différentes concentrations de HCl proposé par de los Rios et al [3]. Le cadmium forme des complexes solubles avec l'ion chlorure (Cl^-). A une concentration de 0,1M, le chlorocomplexe CdCl^+ est prédominant et pour une concentration égale à 0.5M, le cadmium aura tendance à former le complexe CdCl_2 . Pour des concentrations en chlorure suffisamment importantes (entre 1 et 3 M), les complexes anioniques (CdCl_3^-) deviennent prédominants.

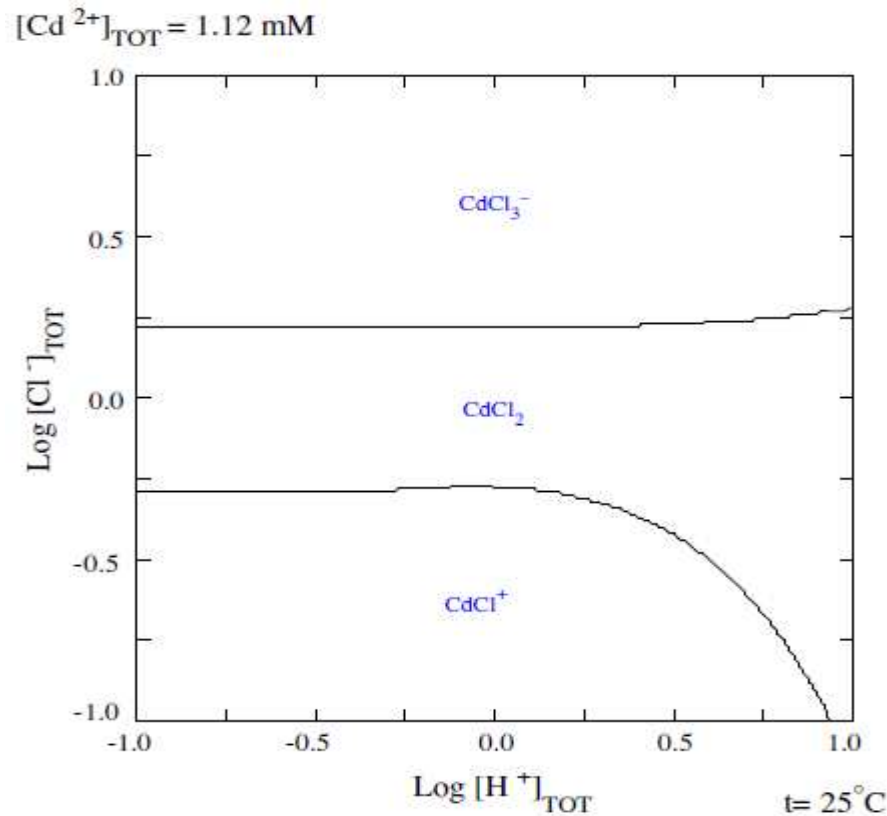


Figure I.2: Diagramme de spéciation des ions Cd(II) à 0.1 g/L dans l'eau à différentes concentrations de HCl [3].

Le Cd(II) reste majoritairement sous forme de cations libres (Cd^{2+}) jusqu'à un pH égal à 8, pour une concentration 10^{-3} M [4]. La valeur du pH de début de précipitation d'hydroxyde de cadmium a été déterminée suivant l'équation:



A pH 8,7 et à 10^{-4} M , le Cd (II) est pratiquement présent en solution à 100% sous forme de Cd^{2+} . En effet, considérant l'équation chimique suivante:

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}]_{\text{aq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{aq}}^2 = [\text{Cd}^{2+}]_{\text{aq}} \times 10^{(-28 + 2\text{pH})}$$

$$\log K_s = \log [\text{Cd}^{2+}]_{\text{aq}} - 28 + 2\text{pH}$$

$$\log [\text{Cd}^{2+}]_{\text{aq}} = \log K_s + 28 - 2\text{pH}$$

pour $[\text{Cd}^{2+}]_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$, le pH de début de précipitation est de 8,82.

I.1.3. Effets du cadmium sur les organismes vivants

Le cadmium est un élément toxique qui ne se dégrade pas dans l'environnement, mais des processus physiques et chimiques peuvent modifier sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux (pH du milieu, salinité..). Présent dans tous les compartiments de l'environnement, il peut contaminer les plantes, les animaux et bien sûr l'homme. Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité, et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Le cadmium à l'état élémentaire (atome Cd^0) n'est pas toxique pour les organismes vivants mais le devient après transformation à l'état d'entité ionisée (cation divalent). Ainsi, le chlorure de cadmium, soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble.

Chez l'homme, le cadmium est reconnu comme l'un des métaux lourds les plus toxiques et dangereux pour la santé humaine. Des cas d'intoxication aiguë provenant d'expositions accidentelles provoquent d'importants dommages pulmonaires et peuvent entraîner la mort [5]. Pour l'homme, les deux principales voies de contamination sont l'inhalation et l'ingestion. L'exposition chronique à ce métal par ces deux voies peut provoquer des atteintes de la fonction respiratoire et rénale [6]. Dans l'appareil respiratoire, les particules de cadmium sont capturées par des cellules (phagocytaires) et oxydées à l'état de cation divalent qui peut passer dans le sang, il se concentre principalement dans le foie et surtout les reins qui sont considérés comme un organe cible. Le cadmium est un métal cancérigène pour l'homme, des études ont montré que l'exposition chronique à ce métal est associée au développement du cancer du poumon [7-8]. L'organisation mondiale de la santé (OMS) a recommandé chez l'homme une dose hebdomadaire acceptable de $7\mu g$ par kilogramme de poids par semaine.

Chez les organismes aquatiques, les sources de contamination environnementale par le cadmium sont variées et l'eau est un vecteur important de cette pollution. Les organismes aquatiques peuvent être contaminés directement à partir de la phase soluble ou par ingestion de la phase particulaire. Le cadmium est un élément non conservatif que l'on rencontre en milieu aquatique sous différentes formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et sous différentes formes chimiques (minérale ou organique). Un ensemble de variables physicochimiques du milieu telles que le pH ou la salinité gouvernent les « transformations » du cadmium dans l'environnement.

Il ressort de ce rappel bibliographique que le cadmium est un élément très important et entre dans la fabrication de divers matériaux, il est également un des éléments métalliques le plus toxique pour lequel des techniques de récupération très performantes doivent être développées.

Notre travail de recherche s'inscrit dans cette perspective de développement de nouvelles méthodes basées sur la microfluidique pour améliorer et optimiser les potentialités des techniques d'extraction liquide-liquide et par membrane d'affinité largement utilisés dans la récupération et la purification des métaux. En raison de ses spécificités énoncées dans cette partie, le cadmium a été choisi comme modèle pour le développement d'une nouvelle technique microfluidique d'extraction.

I.2. LA MICROFLUIDIQUE

I.2.1. Introduction

La microfluidique s'est développée rapidement depuis l'apparition de la notion de systèmes de micro analyse totale (μ TAS) [9]. Elle peut effectuer des opérations de laboratoire typique avec de très faibles consommations en réactifs et en temps de réaction extrêmement court. La microfluidique est un domaine en pleine expansion aussi bien au niveau académique qu'industriel. Elle s'intéresse à la compréhension, à la manipulation et à l'exploitation d'écoulements de fluides dans des canaux, capillaires ou milieux poreux, dont les dimensions varient de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Une des promesses les plus attrayantes de la microfluidique concerne la réalisation de laboratoire sur puce, qui se propose de concentrer et d'intégrer sur un seul microdispositif l'ensemble des activités pratiquées habituellement dans un laboratoire de chimie ou de biologie médicale.

I.2.2. Définition

La microfluidique peut être définie de différentes manières. En 2003, Tabeling [10] l'a défini comme une discipline portant sur les écoulements de fluides simples ou complexes, mono ou multiphasiques dans des microsystèmes artificiels, c'est-à-dire fabriqués à l'aide de nouvelles technologies. Selon George Whitesides [11] (2006), la microfluidique est la science et la technologie qui manipulent de petites quantités de fluide (10^{-9} à 10^{-18} L) dans des canaux ayant des dimensions de plusieurs dizaines de microns. Cette définition fait bien apparaître les différents aspects de cette science. Il s'agit de manipuler des petits volumes de liquides et d'étudier leur comportement à l'échelle

micrométrique. Un ensemble de systèmes microfluidiques naturels existent aussi, on peut citer les capillaires sanguins ou le transport de la sève dans les plantes représenté sur la figure I.3. On peut définir plus largement la microfluidique, ou l'art de manipuler de petits volumes à l'échelle micrométrique, comme la science et la technologie étudiant le transport de fluides dans des canaux de dimensions de l'ordre du micromètre. Aujourd'hui, cette science en plein essor s'est ramifiée en plusieurs branches touchant aussi bien la mécanique des fluides que la biologie ou la chimie.



Figure I.3: Exemple de réseaux microfluidiques naturels.

I.2.3. Les origines de la microfluidique

La microfluidique est un domaine de recherche en pleine expansion depuis une dizaine d'années et elle a connu un essor important dans les années 2000. La figure I.4 illustre l'évolution du nombre annuel important de publications scientifiques éditées chaque année selon la base de données Web of Sciences.

La commercialisation des premiers microsystèmes microfluidiques a démarré dans les années 70. En 1978, Little [12-13] a développé un microsystème de réfrigération qui permet d'atteindre 80 K en quelques minutes avec un cycle de Joule-Thomson, les échanges thermiques étant grandement accrus grâce à la miniaturisation. En 1979, le premier système de chromatographie miniaturisé a été réalisé pour séparer des hydrocarbures en phase gazeuse [14]. Ce système possédait plusieurs fonctions comme une

vanne pneumatique et un capteur de débit, mais il a fallu attendre le début des années 2000 pour qu'émerge réellement le développement de la microfluidique.

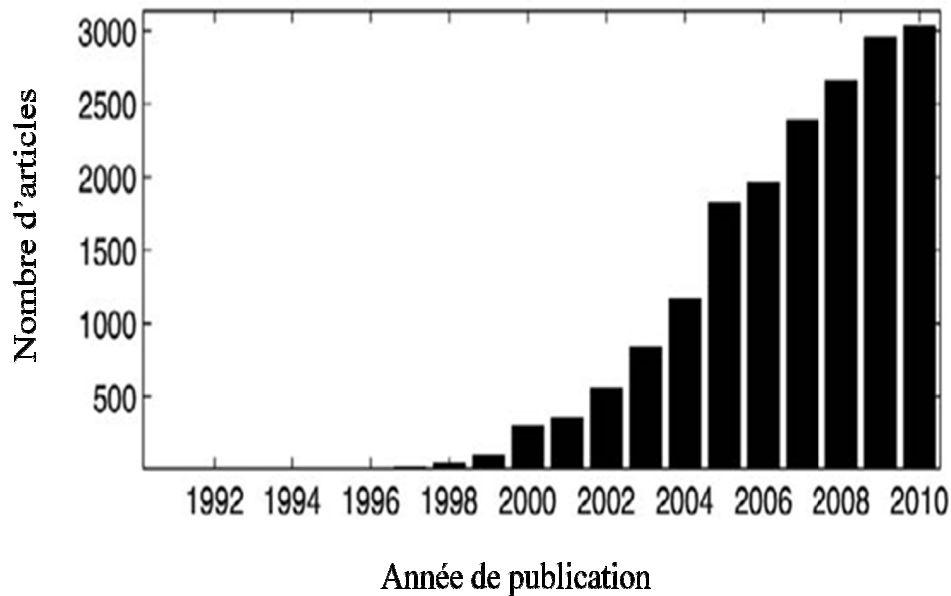


Figure I.4: Nombre de publications scientifiques comprenant le terme "microfluidique" selon la base de données Web of Sciences.

I.2.4. Microfluidique et écoulements à faibles dimensions

Les écoulements en microfluidique ne peuvent pas être modélisés de la même manière que les écoulements classiques en raison des dimensions mises en jeu qui sont de l'ordre du micromètre. Avant d'énoncer les différentes lois et équations qui gouvernent les fluides, il paraît utile de définir ce qu'est un fluide.

- **Notion de fluide**

Un fluide est une substance déformable sans forme propre, qui change donc de forme sous l'action d'une force externe qui lui est appliquée. Les liquides sont généralement considérés comme non compressibles, ils occupent des volumes bien définis et présentent une surface propre. Tandis que les gaz se dilatent jusqu'à occuper tout le volume offert et par conséquent, ils sont très compressibles.

- **La viscosité (μ)**

La viscosité est une grandeur qui caractérise les frottements internes du fluide, autrement dit sa capacité à s'écouler; lorsqu'elle augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. La viscosité tend généralement à diminuer lorsque la température

augmente. Elle mesure l'attachement des molécules les unes aux autres, et donc la résistance à un corps qui traverserait le liquide.

- **Nombre de Reynolds (Re)**

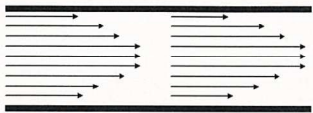

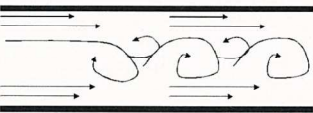

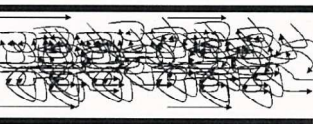
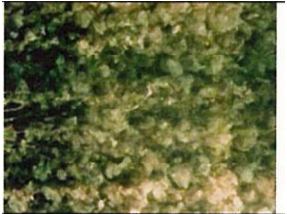
Reynolds a montré en 1883 [15] qu'il est possible d'anticiper le type d'écoulement (laminaire ou turbulent) suivant la valeur d'un nombre sans dimension appelé nombre de Reynold généralement noté Re. Il se calcule comme le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses.

$$\text{Re} = \frac{\rho UL}{\eta}$$

Où ρ est la masse volumique du fluide (Kg.m^{-3}), η sa viscosité dynamique (Pa.s), U et L respectivement la vitesse (m/s) et la longueur (m) caractéristique de l'écoulement.

L'introduction de marqueurs (fumée dans le cas des gaz, colorant pour les liquides), permet d'observer les différences importantes dans le comportement des écoulements des fluides. L'une des caractéristiques principales de la microfluidique est l'écoulement laminaire qui se traduit par un faible nombre de Reynold [16], ce qui marque la prépondérance des forces visqueuses sur les forces inertielles. A cette échelle, le régime turbulent n'est jamais atteint dans les microsystèmes, il n'apparaît qu'au nombre de Reynold $\text{Re} = 3000$. Le tableau I.1 illustre la différence entre un régime laminaire et un régime turbulent.

Tableau I.1: Caractéristiques des écoulements visqueux en fonction du nombre de Reynold [17].

Nombre de Reynolds	Type d'écoulement	Écoulement d'un fluide visqueux dans une conduite	Visualisation de l'écoulement
$Re < 2000$	Laminaire		
$2000 < Re < 3000$	Transitionnel		
$Re \geq 3000$	Turbulent		

La figure I.5 illustre parfaitement cette propriété puisque le liquide 1 ne pénètre absolument pas dans la zone où se situe le liquide 2 et ceci tout le long de la canalisation.

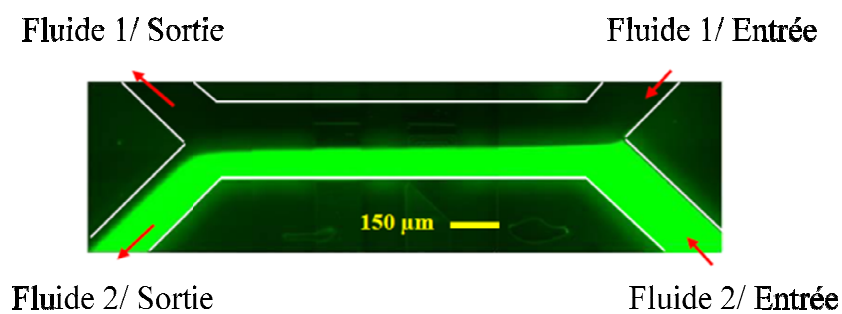


Figure I.5 : Écoulements laminaires en microfluidique. Le liquide 1 est de l'eau et le liquide 2 est de l'eau + agent fluorescent [18].

- **Mélange et nombre de Péclet (P_e)**

Le nombre adimensionnel de Péclet rend compte de l'importance des termes d'advection vis-à-vis des termes de diffusion qui sont les deux formes de transport présentes dans un écoulement; en d'autres termes le nombre de Péclet rend compte de l'influence de l'écoulement par rapport à la diffusion moléculaire [19].

$$P_e = \frac{UL}{D}$$

Avec D le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$).

I.3. LA MICROTECHNOLOGIE : ETAT DE L'ART

La recherche et le développement dans le domaine de la microtechnologie est hautement interdisciplinaire avec des aspects très variés, exigeant ainsi un savoir et une maîtrise de disciplines aussi différentes que la physique, la microfluidique, la microélectronique, les sciences des matériaux, la chimie de surface, la biologie et la médecine. Cette partie décrit l'application de la technologie membranaire dans des systèmes miniaturisés. Afin d'aider le lecteur à comprendre le contexte de ce travail, il est nécessaire de procéder à quelques rappels bibliographiques concernant les microsystèmes et d'introduire les différentes notions permettant de comprendre la microfluidique.

I.3.1. Miniaturisation

La course vers des systèmes d'analyse rapides (quelques minutes), sensibles (très faibles concentrations) et portables, conduit à l'ère de la miniaturisation. La miniaturisation des systèmes est depuis des décennies un sujet de la recherche contemporaine. Elle consiste à réduire les tailles de dispositifs vers des dimensions submicroniques et à diminuer le volume nécessaire de réactifs. Cette réduction a connu un essor considérable dans plusieurs domaines, notamment, en microélectronique [11, 20-22], en physique sous toutes ses facettes [23], en mécanique et optique [24-25], en chimie [26-32], en biologie [33-37] et en médecine [38-40].

I.3.1.1 Intérêt de la miniaturisation

Les avantages présentés par ce type d'application sont nombreux [11, 41]. Les plus importants sont:

✓ *Economie de réactifs et de temps*

Des dispositifs miniaturisés impliquent des tailles très réduites, de faibles volumes d'échantillons et de réactifs, ce qui limite l'utilisation de réactifs qui peuvent être rares ou coûteux [42] et réduit les risques induits par leur manipulation pour un expérimentateur.

✓ *Gain en performances*

Des canaux miniaturisés réduisent les distances de diffusion moléculaire et thermique. A titre d'exemple, l'analyse d'un échantillon de sérum humain par chromatographie liquide et par spectrométrie de masse a été réalisée en puce et en capillaire par Horvatovich et al. [43]: le dispositif sur puce a une résolution double pour un volume d'échantillon consommé trente fois inférieur.

✓ *Intégration sur puce et diminution des coûts*

La miniaturisation des systèmes d'analyse vise également le regroupement de plusieurs fonctions sur le même support. En regroupant les fonctions, la connectique est simplifiée, les canaux sont réduits et les volumes morts minimisés. Les systèmes fabriqués, en étant miniaturisés, sont beaucoup plus portables, rendant ainsi cette caractéristique particulièrement intéressante. Par ailleurs, l'intégration de systèmes miniaturisés d'analyse sur puce permet de profiter des mêmes avantages que la fabrication en masse de la microélectronique. La baisse des coûts de fabrication permet d'envisager des dispositifs jetables, à utilisation unique, supprimant par la même occasion les problèmes de contamination croisée.

I.3.2. Microsystèmes

I.3.2.1. Introduction

Au cours de la dernière décennie, les premiers développements de miniaturisation ont d'abord concerné des systèmes micro-électromécaniques (MEMS ou encore μ TAS) [44]. Le terme « Micro » se réfère à la taille (d'un micromètre à un millimètre), « Electro » annonce que l'électronique est impliquée et « mécanique » que des parties mobiles y sont incluses. Le concept est né dans les années 80 à Berkeley [45] comme prolongement technologique aux savoirs faire de la microélectronique à base de silicium, ces systèmes utilisent de l'énergie électrique comme source d'énergie, en vue de réaliser des fonctions de capteur ou d'actionneur.

Appelés Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) aux États-Unis, ces dispositifs sont appelés Micromachines au Japon et Microsystèmes Technologies (MST) en Europe.

On utilise en France le terme de microsystèmes. Les microsystèmes représentent un domaine en émergence rapide issu de la microélectronique. Ce sont par principe, des systèmes qui communiquent et réagissent avec l'environnement extérieur. De nos jours, les microsystèmes englobent une large gamme de produits dans de nombreux domaines.

I.3.2.2. Définition

Les microsystèmes sont des dispositifs miniatures et multifonctions qui sont capables de mesurer (micro-capteurs), d'analyser et de décider (commande logique électronique) et de réagir (micro-actionneur) face à leur environnement. Leurs dimensions typiques sont comprises entre une fraction de micron et le millimètre, bien que quelques fois la notion de microsystème concerne les dispositifs multifonctionnels de taille supérieure au centimètre (figure I.6).

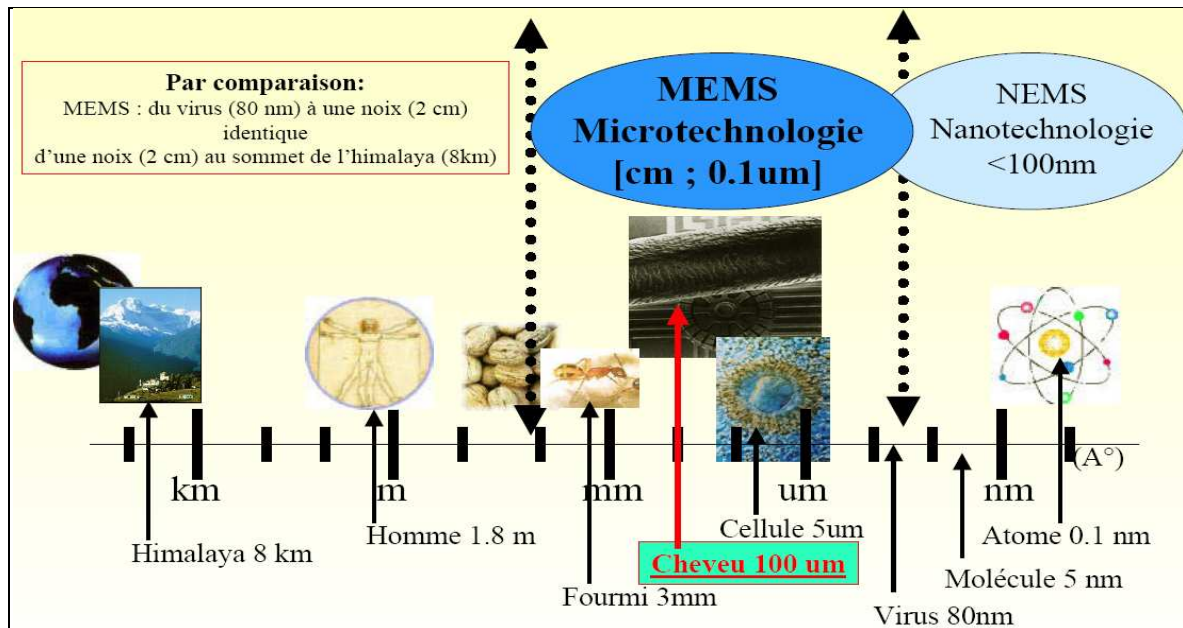


Figure I.6: Positionnement des microsystèmes dans l'échelle de taille des objets [46].

I.3.2.3. Domaines d'application

Les MEMS offrent un large domaine d'application dans différents secteurs, tel que l'électronique. On les rencontre également dans d'autres domaines tels que l'environnement, la télécommunication et l'électronique de puissance. Cette technologie s'est rapidement étendue aux domaines de la chimie, la biologique et le médical pour donner naissance à ce qui est connu sous les noms Bio MEMS, lab on chip ou μ -TAS.

➤ **Domaine de l'automobile**

- Une des premières applications de MEMS ne consistait qu'en un simple capteur de pression qui permet de contrôler le rapport air/essence à l'admission et à la température.
- La sécurité: l'une des applications les plus marquante à avoir émergée dans le milieu industriel est les accéléromètres, capable de détecter les chocs et déclencher les systèmes gonflable de sécurité de voiture (airbag) [47].
- Les systèmes antipatinage et les "pneus intelligents" alertant le conducteur de la mauvaise pression de ses pneumatiques avant la crevaison totale.

➤ **Domaine de l'aéronautique**

L'aéronautique nécessite des applications MEMS capables de fonctionner dans des environnements difficiles. Elle s'intéresse notamment à l'utilisation de capteurs aérodynamiques interne et externe sur les avions. Porsin [44] présente un processus de fabrication issu des technologies de développement de MEMS pour réaliser des ailes de micro objets volants et détaille la séquence de gravure/lithographie/dépôts et montre une forme d'ailes empruntées à la chauve-souris.

➤ **Domaine de la médecine**

La technologie MEMS suscite un immense intérêt dans les domaines de la biologie et la médecine, du fait de leurs faibles tailles et de la bio compatibilité des matériaux utilisés dans la technologie MEMS. La principale application des microsystèmes dans le biomédical est la réalisation de systèmes d'injection de produits dans le corps humain, le dépistage de maladies par échantillonnage et le séquençage de l'ADN [28].

➤ **Domaine de l'optique**

Les applications optiques des MEMS sont très nombreuses au point d'avoir créés une dénomination spéciale MOEMS [48]. Il peut s'agir par exemple, de fabriquer des réseaux de microlentilles ou de micro miroirs mobiles qui sont l'une des premières applications MOEMS à être passées en production, à l'instar des accéléromètres.

➤ **Domaine de radio fréquence (MEMS RF)**

Les MESM RF, grâce à leurs performances accrues, ont ouvert de nombreuses perspectives pour les applications radiofréquences et dans le domaine de la téléphonie mobile.

➤ **Domaine de la chimie**

Dans le domaine de la chimie, la microfluidique constitue un moyen idéal dans la détection de polluants et le contrôle du pH, de la température dans le domaine de l'environnement [49-50]. Des réactions chimiques exothermiques ou utilisant des produits toxiques peuvent être étudiées sur de petits volumes diminuant ainsi les risques pour l'expérimentateur. Des

gouttes formées in situ peuvent être vues comme autant de microréacteurs indépendants permettant de cribler des conditions expérimentales très rapidement [51].

I.3.2.4 Chronologie des microsystèmes

Les microsystèmes (MEMS) ont pris naissance à partir des méthodes de fabrication des circuits intégrés dans les années 50. Une des premières applications des MEMS fut un transistor à effet de champ à grille résonnant conçu par Westinghouse dans les années 1960. Après plus de dix ans de travail ardu pour les développer (en 1970), on voit apparaître les capteurs de pression et les têtes d'imprimantes. Des expériences furent ensuite menées au début des années 1980 avec la technique du micro-usinage. A la fin des années 1980, le potentiel des MEMS devint largement reconnu et leurs applications commencèrent à pénétrer dans le monde de la microélectronique et du biomédical. A la fin des années 1990, les dispositifs MEMS commençaient à faire leur apparition dans l'industrie avec une fabrication à grande échelle. A partir de 2001, la communauté scientifique commence à porter un grand intérêt pour la nanorobotique et les NEMS (nanosystèmes), voir figure I.7.

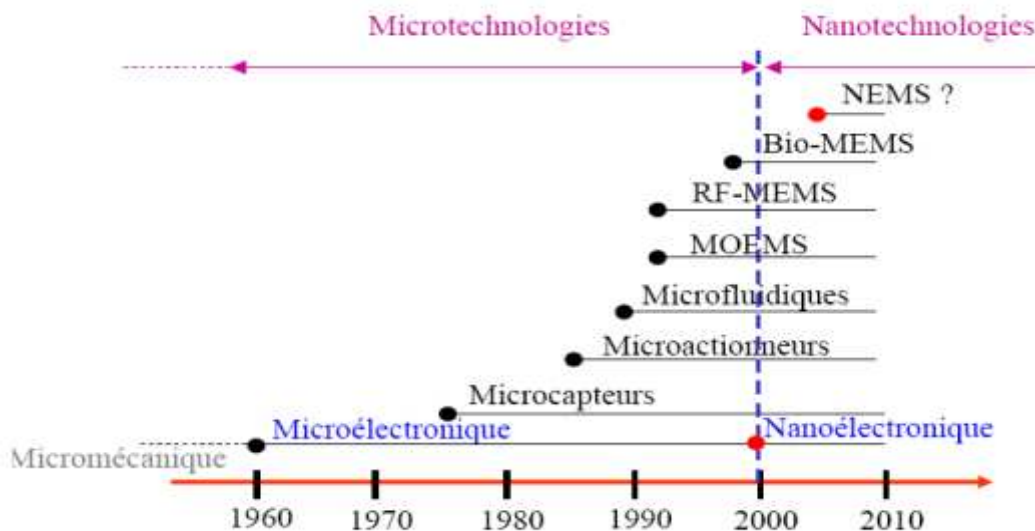


Figure I.7: La chronologie de l'apparition et de l'évolution des microsystèmes depuis les années 1960.

I.3.3. La Microfabrication

Il existe différentes façons de fabriquer des canaux microfluidiques dans des matériaux très divers. Les deux méthodes couramment utilisées sont:

La technique de microfabrication dure (hard lithography) [52]: La dénomination « dure » provient des matériaux utilisés: le verre et le silicium.

La technique de microfabrication douce (soft lithography): La technique de microfabrication dite «douce», a été initiée par le groupe de George Whitesides [53-56] à Harvard pour la fabrication de structures en polymères en mettant en œuvre des élastomères (PDMS) ou des plastiques. Il s'agit d'une technique extrêmement simple et peu coûteuse qui a connu un succès considérable en microfluidique.

Quelle que soit la technique de fabrication utilisée, ces matériaux nécessitent au préalable une étape de photolithographie.

Le procédé de photolithographie est schématisé sur la figure I.8. Il consiste à étaler une couche d'une résine photosensible (positive ou négative) au centre du substrat métallique ou recouvert d'un film conducteur électrique. L'ensemble est bombardé par un faisceau de rayons X, d'électrons ou de photons à travers un masque représentant le motif à graver sur le substrat. La résine réticule aux endroits éclairés et une étape de développement permet d'enlever la résine qui n'a pas réticulé et obtenir le motif des microcanaux en surface sur le wafer (résine négative) ou gravé dans la surface de résine (résine positive).

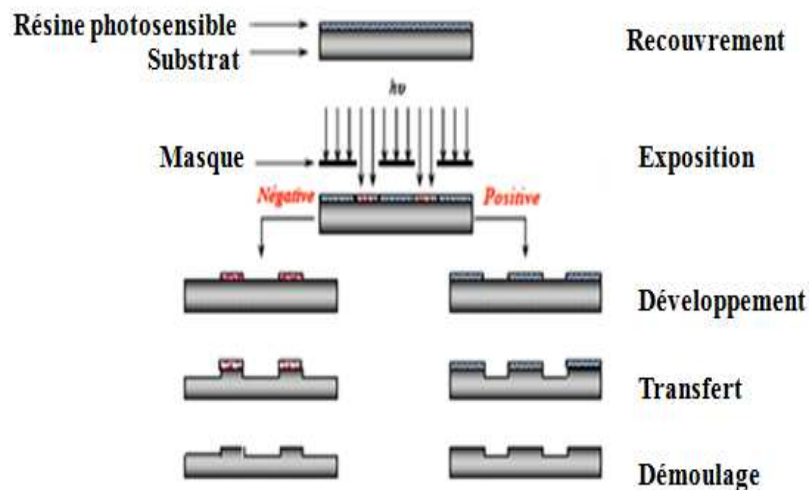


Figure I.8: Schéma de principe de la photolithographie.

I.4. GENERALITES SUR LES MEMBRANES D’AFFINITE

La séparation membranaire est une technologie qui a connu une croissance rapide ces dernières années grâce au développement des matériaux et de techniques de fabrication

de membrane. Elle trouve des applications dans des secteurs aussi divers que la chimie, la pharmacie, l'environnement, les biotechnologies ou l'agroalimentaire.

I.4.1. Définition

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, elle permet le transfert ou la rétention de certaines substances entre les deux milieux liquides ou gazeux qu'elle sépare. Ces substances pouvant être des ions, des molécules ou des particules. Mulder donne à la séparation membranaire la représentation schématique fournie par la figure I.9.

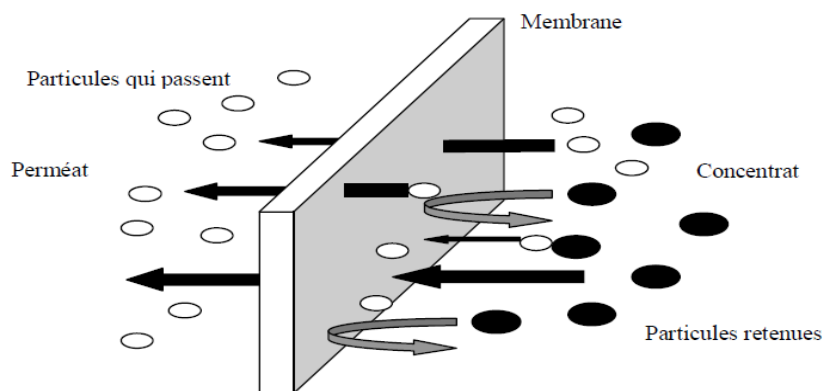


Figure I.9: Pénétration à travers la membrane

La phase retenue constitue le concentrât, alors que la phase ayant traversé la membrane s'appelle le perméat. Le transfert de molécules s'effectue par diffusion à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration ΔC , un gradient de pression ΔP , un gradient de potentiel électrique ΔE et un gradient de température ΔT .

I.4.2. Classification des membranes

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les membranes synthétiques sont classées suivant la forme, la structure, la fonction et la composition. Une classification de base est mise en évidence dans la figure I.10.

I.4.2.1. Fonction

Les membranes peuvent être utilisées dans diverses fonctions de séparation comme indiquée dans la figure I.10. La méthode choisie dépend de la nature, de la force de

transfert et du matériau membranaire. Les procédés de séparation membranaire regroupent un grand nombre de technique permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de diverses forces de transfert (mécanique, électrique ou chimique) ou encore selon les types de solutés qu'ils sont capables de séparer.

Les procédés membranaires mettant en œuvre des membranes organiques sont: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration l'osmose inverse, l'électrodialyse, l'électro-électrodialyse et la dialyse de donnan.

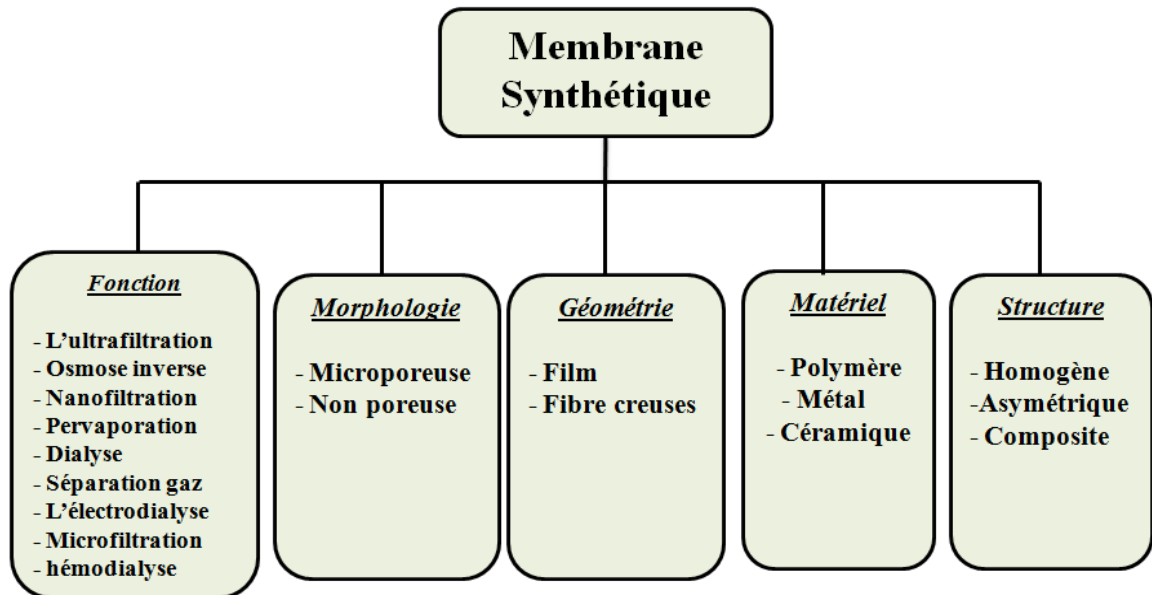
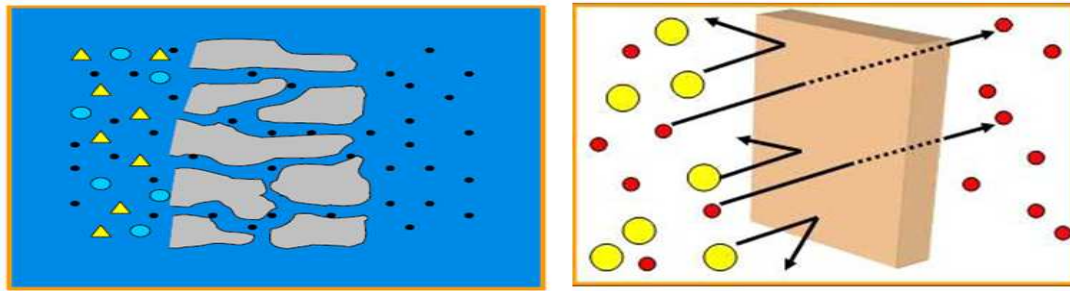


Figure I.10: Classification des membranes.

I.4.2.2. Morphologie

La morphologie de la membrane se rapporte à la quantité, la taille et la distribution des pores dans toute la structure de la membrane. Les membranes peuvent être classées selon le diamètre moyen de leurs pores pour les membranes poreuses (MF, UF, NF) ou selon la taille des particules et molécules dont elles assurent la séparation (figure I.11). Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Dans ce cas, la matrice polymère a uniquement un rôle structurel (passif vis à vis du transfert): c'est la taille des pores qui détermine la sélectivité. Par contre dans le cas des membranes denses ou non poreuses (perméation gazeuse ou pervaporation (PV)), la matrice polymère possède un rôle actif dans le transfert: c'est la différence d'affinité des molécules pour le matériau qui crée la sélectivité.



Membrane poreuse (MF, UF, NF)

Membrane non poreuse (PV)

Figure I.11: Schéma de principe du fonctionnement d'une membrane permselective : les espèces (rouge) traversent la membrane alors que les espèces (jaune) sont retenues.

I.4.2.3. Géométrie

La géométrie des membranes est souvent assimilée à la géométrie des modules. Les membranes peuvent se présenter sous forme planes (feuilles) ou fibres creuses. Les modules utilisant les membranes planes de type filtre presse (figure I.12), est le module le plus anciens et le plus simple. Il s'agit d'un empilement de membranes planes en mille feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides.

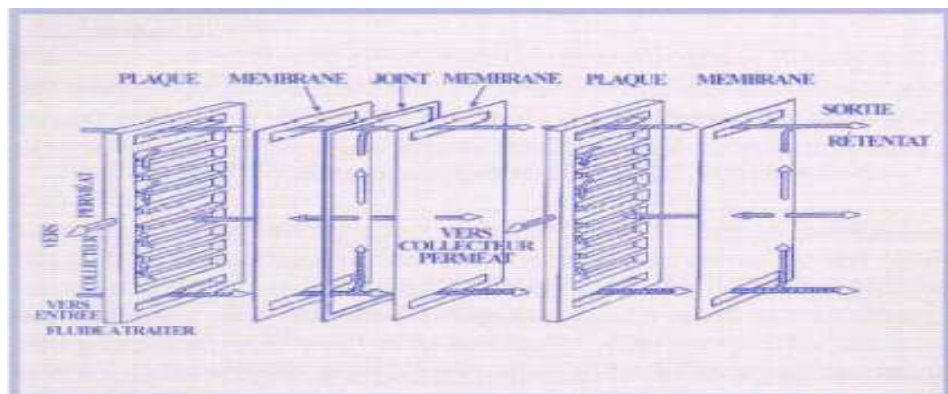


Figure I.12: Module utilisant les membranes planes (Illustrations tirées du cahier n° 2 du Club Français des Membranes (CFM)) [57].

Les modules à fibres creuses (figure I.13), ont une configuration tubulaire et un diamètre externe de l'ordre d'un millimètre ou moins. Cette configuration leur procure la plus forte densité d'écoulement par module, leur intérêt provient du rapport surface/volume important.

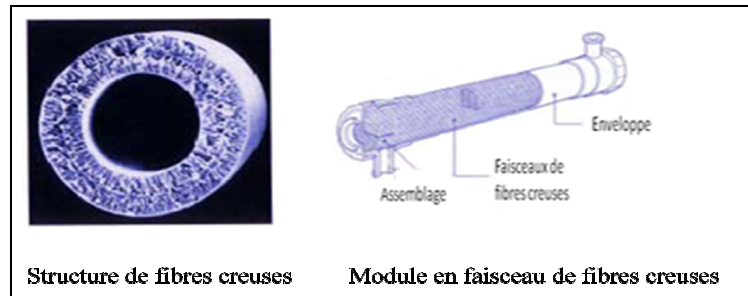


Figure I.13: Module à fibres creuses (Illustrations tirées du cahier n° 2 du CFM) [57].

I.4.2.4. Structure

- Les membranes symétriques (isotropes)

La membrane symétrique est constituée d'un seul matériau et sa structure est homogène sur toute l'épaisseur (figure I.14.a). Les deux phases de la membrane sont indiscernables donc le transport dans ce type de membrane est identique dans toute la section du film.

- Les membranes asymétriques (anisotropes)

Le concept de membranes asymétriques a été développé dans les années soixante par Loeb et Sourirajan [58]. Elles présentent une structure hétérogène, dont le transport varie d'une couche à l'autre. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau mais de porosité différentes, ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (membranes composites).

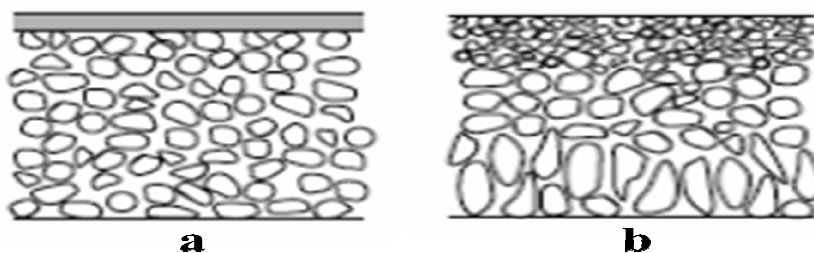


Figure I.14: Représentation schématique des différentes structures membranaires.

(a) Membrane symétrique (b) Membranes asymétrique

I.4.2.5. Matériau de la membrane

Il existe un grand nombre de polymères, céramiques et d'autres matériaux qui ont été utilisés pour la fabrication des membranes. On distingue plusieurs types de membranes:

Les membranes organiques: elles sont fabriquées à base de polymères tels que les dérivés de cellulose, polyamides, polysulfones, polyéthersulfones, tandis que les **membranes inorganiques (minérales)** sont caractérisées de matériaux céramiques tels que l'alumine, le dioxyde de titane ou de zirconium.

Les membranes composites: elles sont caractérisées par une structure asymétrique et par une superposition d'une ou plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique ou chimique. Elles peuvent être organiques, organo-minérales ou minérales.

Les membranes échangeuses d'ions: Introduites en 1950 [59], elles fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à leur charge. Les techniques d'électrodialyse, la dialyse et l'électro-déionisation font appel à cette technologie. Leur principal domaine d'application actuel est la purification de l'eau et le traitement des effluents des installations de protection et de décoration des métaux pour les applications séparatives et les piles à combustible pour les applications énergétiques.

Les membranes organiques sont les plus utilisées en raison de leurs résistances mécanique, chimique et thermique, et leurs coûts de production est inférieur à celui des membranes inorganiques.

Le tableau I.2 résume l'ensemble des procédés, la nature de la force motrice appliquée et les matériaux utilisés.

Tableau I.2: Techniques de séparation à membrane; nature du perméat et de la force motrice (ΔC : gradient de concentration, ΔE : gradient de potentiel, ΔP : gradient de pression, ΔT : gradient de température) [60].

Procédé membranaire	Type de membrane utilisée	Force motrice	Mécanisme de transfert	Applications
Microfiltration (MF)	Microporeuse symétrique	ΔP	Solubilisation-diffusion	Stérilisation alimentaire et pharmaceutique, production d'eau ultrapure
Ultrafiltration (UF)	Poreuse asymétrique	ΔP	Effet passoire	Textiles, tanneries, papeteries, agro-alimentaire, pharmacie
Nanofiltration (NF)	Poreuse	ΔP	Solubilisation-diffusion	Stérilisation alimentaire et pharmaceutique
Osmose inverse (OI)	Microporeuse perméselective	ΔP	Solubilisation-diffusion	Dessalement des eaux galvanoplastie, agroalimentaire, exploitation minières.
Electrodialyse (ED)	Echangeuse d'ions	ΔE	Solubilisation-diffusion	Dessalement des eaux galvanoplastie
Dialyse (D)	Echangeuse d'ions bipolaire	ΔC	Solubilisation-diffusion	Concentration d'acides Récupération des ions
Membrane liquide (ML)	Membrane poreuse	ΔC	Complexation-diffusion	Au laboratoire (biologie et hydrométallurgie).
Distillation par membrane (MD)	Membrane microporeuse hydrophobe	ΔT	Evaporation-diffusion et condensation	Production d'eau pure et concentration des solutions aqueuses.

I.4.3. Membranes biologiques

La membrane biologique est une barrière qui délimite toutes les cellules vivantes. Elle est impliquée dans des synthèses de lipide et de protéine, la transformation d'énergie, le transport d'ion et de groupe, la transmission de l'information et l'identification moléculaire et cellulaire. Cette multitude d'activités sont accomplies par la morphologie unique de la membrane biologique et par sa capacité d'effectuer le transport de l'espèce par différents mécanismes. Comme illustré dans la figure I.15, les lipides (des phospholipides et/ou des glycolipides) sont disposés en bicouche avec leurs groupes de tête polaires exposés à la surface extérieure de la membrane.

Le transport à travers les membranes biologiques est classifié selon la thermodynamique du processus. Le transport passif est un processus thermodynamiquement incliné qui ne nécessite aucun apport énergétique. Par contre le transport actif est un processus thermodynamiquement ascendant, qui se fait contre le gradient de concentration et à besoin d'une source d'énergie.

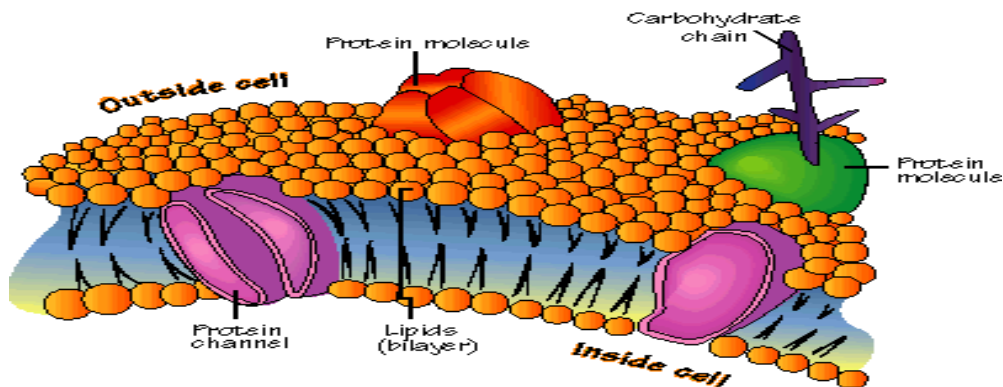


Figure I.15: Illustration schématique d'une membrane biologique.

I.4.4. Membranes liquides

Les membranes liquides (ML) jouent un rôle important dans la science de la séparation [61]. La première application d'une membrane liquide a eu lieu au cours des années 50 en chromatographie gaz liquide [62]. A cette époque, elles sont utilisées pour le traitement des eaux usées [63-66] et pour la séparation d'hydrocarbures [66-67].

L'efficacité et les avantages économiques de ces membranes permettent de les désigner comme une solution à certains problèmes environnementaux importants tels que

la récupération des métaux précieux, l'élimination des espèces toxiques (métaux, molécules organiques) provenant des eaux usées et des applications à perméabilité sélective.

La séparation de deux liquides homogènes complètement miscible (phase d'alimentation et phase réceptrice) par une phase organique (membrane) non miscible dans les deux premières phases constitue une membrane liquide. Elle permet le transfert de soluté de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration. Le transport à travers une membrane liquide est la combinaison des processus d'extraction et de desextraction en fonction du temps.

I.4.4.1. Différents types de membranes liquides: Trois catégories de membranes liquides sont à distinguer:

❖ **Membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)**

La cellule de transfert de matière la plus simple est le pont de Schulmann, représenté sur la figure I.16 (a) [68]. Ce dispositif expérimental est constitué d'un tube en forme de U dans lequel on place les trois phases en contact, une solution organique et deux solutions aqueuses. Burgard et son équipe [69] ont modifié ce système en utilisant un cylindre tournant (Figure I.16 (b)) qui nécessite une phase membranaire (extractant) plus importante comparée à celle de la phase source et réceptrice. Ce type de membrane est très utilisé à l'échelle du laboratoire.

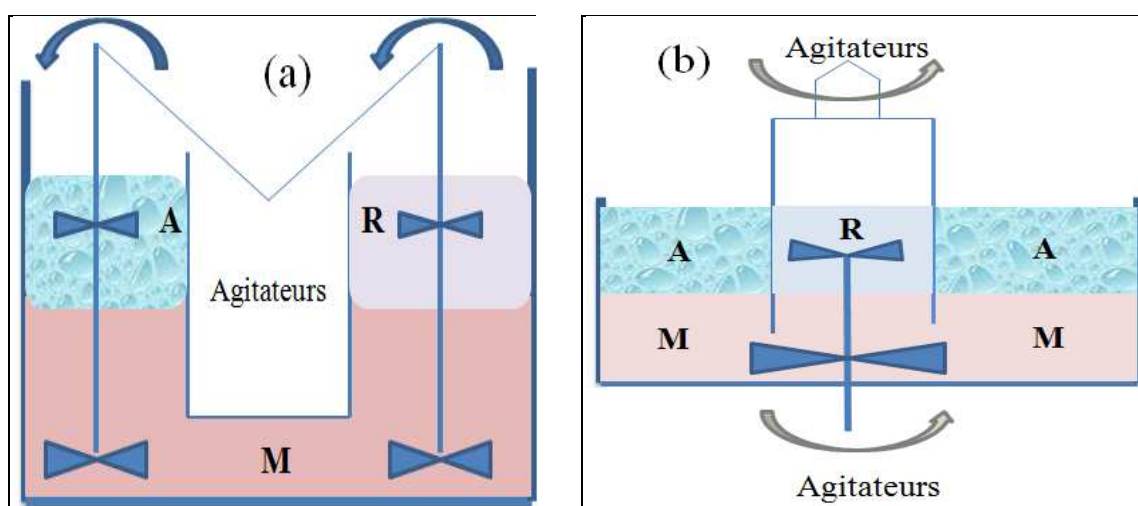


Figure I.16: Dispositifs de mise en œuvre de membrane liquide épaisse: (a) Cellule de type pont de Schulmann (tube en U), (b) Contacteur de type cylindre rotatif.

A : alimentation, M : membrane, R : réceptrice

❖ Membranes liquides à émulsion

La membrane liquide à émulsion a été inventée par Li en 1968 [70]. Le principe de ce type de membrane est la formation d'une émulsion entre deux solutions non miscibles, une solution aqueuse et un liquide organique, qui est favorisée par une réduction de la tension superficielle interfaciale entre ces deux liquides non miscibles. L'ajout d'un tensio-actif au système permet d'obtenir une émulsion « eau dans huile » qui assure « l'encapsulation » de la phase aqueuse dans la phase organique (Figure I.17).

Ce type de membrane est appliqué dans le cas des polluants organiques ou inorganiques, des mélanges de polluants, des métaux ferreux et non ferreux, des métaux alcalins, des éléments radioactifs et des métaux rares. Cette méthode est particulièrement applicable à la séparation de métaux lourds.

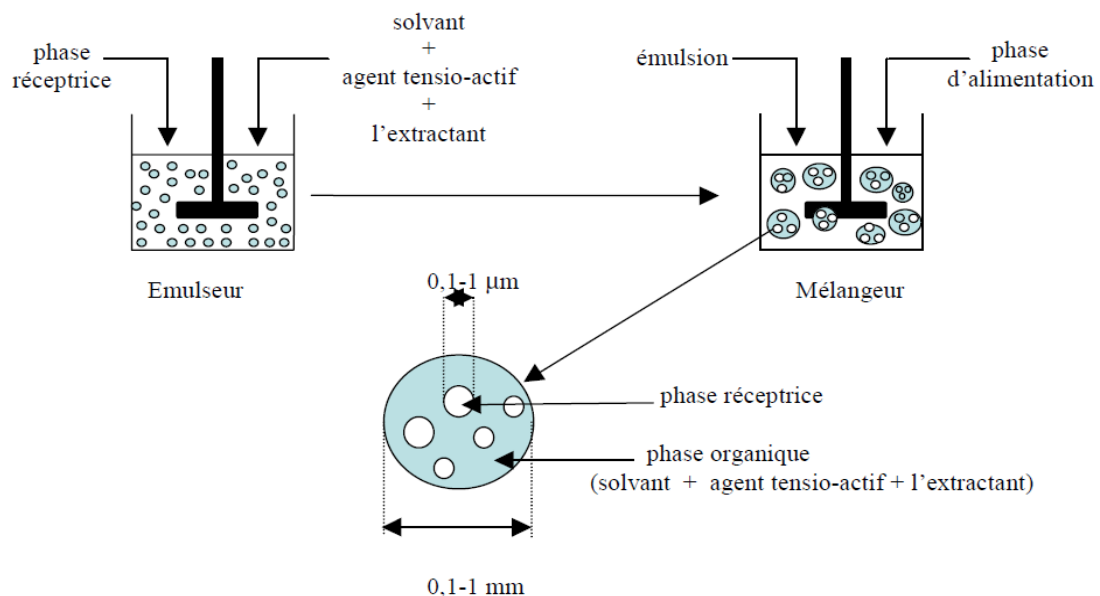


Figure I.17: Schéma du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

❖ Membranes liquides supportées

Dans ce type de membranes, on imprègne des pores fins d'un solide poreux inerte avec un liquide organique contenant un extractant. La phase organique est maintenue par capillarité dans le support ce qui exige l'utilisation de ligands très lipophiles pour ces systèmes. L'avantage de ce système est la possibilité d'utiliser une très faible quantité de transporteur d'où un gain de coût.

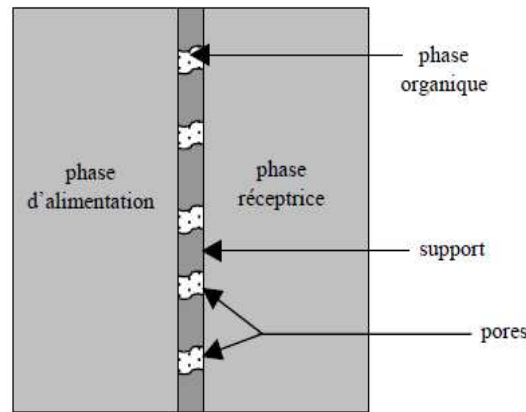


Figure I.18: Exemple de membrane liquide supportée.

Les principaux avantages et inconvénients des différentes techniques membranaires présentées ci-dessus sont illustrés dans le tableau I.3 [71].

Tableau I.3: Comparaison des différentes techniques membranaires.

Techniques	Avantages	Inconvénients
Membranes liquide épaisses (volumique) (MLV)	<ul style="list-style-type: none"> - Surface d'échange connue et constante - Régime de fonctionnement stable - Possibilité de régulation des débits - Durée de vie importante (10^3 heures) - Applicables pour des solutions diluées et concentrées 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible surface spécifique d'échange - Membrane épaisse et flux de matière relativement faible
Membranes liquide à émulsion (MLE)	<ul style="list-style-type: none"> - Surface spécifique importante - Flux de matière importants - Faible sensibilité aux impuretés solides 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficultés de formation et de destruction des émulsions - Nécessité d'utilisation de tensioactifs - Durée de vie courte (osmose, coalescence)
Membranes liquide supportées (MLS)	<ul style="list-style-type: none"> - Surface d'échange connue et constante - Possibilité de régulation des débits - Durée de vie importante (10^2 heures) 	<ul style="list-style-type: none"> - Régime de fonctionnement instable - Sensibilités aux impuretés solides - Pertes de charge importantes - Efficaces uniquement pour des solutions diluées

Devant les problèmes rencontrés par ces membranes, nous envisageons donc d'améliorer l'efficacité d'extraction des métaux en utilisant les membranes polymères plastifiées (MPP).

I.4.4.2. Membranes polymères plastifiées

Récemment, les membranes polymères plastifiées (MPP) ont attiré une attention considérable due à leurs avantages par rapport aux MLS et MLE pour le transport des ions métalliques [72]. De nombreux travaux sur le transport facilité de divers ions par les membranes MPP ont été rapportés.

Un des aspects importants des membranes MPP est la distribution du ligand organique dans la matrice du polymère, qui détermine leur efficacité de transport. La membrane MPP se compose d'un polymère de base, d'un plastifiant et d'un extractant organique pour la fixation d'ions métalliques. Elle est utilisée pour maintenir la séparation des phases aqueuses (source et réceptrice) en contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique.

Ces membranes (MPP) offrent une stabilité à long terme, un transport rapide d'ions métallique, une sélectivité élevée et une facilité de mise en œuvre [73].

Composants d'une membrane polymère plastifiée (MPP)

Une membrane MPP est composée, généralement, de trois composantes principales: le support, le transporteur et le solvant. Le transport est principalement affecté par les caractéristiques physico-chimiques de ces trois composantes.

✓ Matrice polymère

Les polymères de base jouent un rôle important en fournissant de la force mécanique aux membranes. Malgré le nombre de polymères actuellement utilisés dans de nombreux usages industriels, le chlorure de polyvinyle (PVC) [74-76] et le triacétate de cellulose (TAC) [77-79] sont les deux polymères majeurs utilisés dans la plupart des études concernant la préparation des membranes MPP menées jusqu'à présent.

✓ Les plastifiants

Les plastifiants sont des composés généralement organiques contenant un squelette hydrophobe alkyle avec un ou plusieurs groupements solvatants très polaires, souvent utilisés pour augmenter le flux des espèces métalliques, ainsi que la douceur et la souplesse de la membrane. Le rôle d'un plastifiant est de pénétrer entre les molécules de polymère de base et de "neutraliser" ses groupements polaires avec ses propres groupements [80]. Diverses propriétés physico-chimiques du plastifiant, telles que la viscosité et la constante diélectrique qui sont des paramètres importants pour déterminer la stabilité des complexes des ions métalliques formés dans la phase membrane/organique. Il est rapporté que l'ajout du plastifiant améliore la compatibilité du support avec le polymère, et améliore son élasticité par la création d'une solution polymère [81]. Bien qu'il y ait un grand nombre de plastifiants disponibles dans le commerce, peu d'entre eux ont été testés pour des applications dans les MPP, parmi eux, le 2-nitrophényl octyle éther (2-NPOE) et le 2-nitrophényl pentyle éther (2-NPPE) ont été utilisés dans la majorité des études.

✓ Le transporteur

Le transport à travers les MPP se fait grâce à un extractant qui joue le rôle d'un agent complexant ou d'un échangeur d'ions. Le complexe ou la paire d'ions formée entre l'ion métallique et le transporteur est solubilisé dans la membrane, ce qui facilite le transport des ions métalliques. Le tableau I.4 présente une revue bibliographique des études concernant le transport des ions métalliques par des extractants à base d'amines (les sels d'ammonium quaternaire et les amines tertiaires), les polymères de base, les plastifiants, les métaux ciblés ainsi que les références correspondantes.

Tableau I.4: Quelques travaux réalisés avec les membranes polymères plastifiées en utilisant différents transporteurs basiques.

Extractants basiques	Polymère de base	Plastifiants	Ions ciblés
Amines Quaternaires Aliquat336/Capriquat	PVC	Aucun	Co(II) [75,82], Ni(II) [75], Cd(II), Cu(II) [83-84], Cr(VI) [85], 1-butanol [86]
	CTA	NPOE 1-dodecanol 1-tetradecanol	Cr(VI) [87], thiourée [88], 2,4-D [89] AuNPs [90], Au(III) [91], SCN ⁻ [92] SCN ⁻ [92]
		Aucun DOP NPOE	As(V) [93] Cr(VI) [94], AuNPs [95-96], I ⁻ [97] anions organiques, glyphosate, acide aminométhyl phosphonique [98], 2,4-D [89], Cd(II) [99-101], Pt(IV) [101-102], Cr(VI) [103], AuNPs [96], I ⁻ [104-105, 97], ReO ₄ ⁻ (perrhéate) [106]
Amines tertiaires TOA TDA, TBA, THA, TDDA TIOA	CTA	NPPE NPPE	Cr(VI) [107-108], Cu(II) Co(II), Ni(II) [109] Cr(VI) [107]
		NPPE	Cu(II), Co(II), Ni(II) [109]
Dérivés thiadiazine FFAT	CTA	NPOE	Cr(VI) [110]

I.4.4.3. Transport à travers une membrane liquide

Le transport à travers une membrane liquide met en jeu la combinaison des processus d'extraction (interface phase source-membrane) et de désorption (interface membrane-phase réceptrice) en fonction du temps.

I.4.4.3.a. Différents types de transport

➤ Transport simple (passif)

La membrane est un solvant simple, sans complexant et le transport dépend de la solubilité du soluté dans la membrane (figure I.19 (a)).

➤ Transport facilité simple

La membrane contient un agent extractant et la phase d'alimentation ne renferme qu'une seule espèce chimique. Le transporteur réagit réversiblement et sélectivement avec le soluté. Le complexe formé à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce est libérée dans la phase réceptrice (figure I.19 (b)).

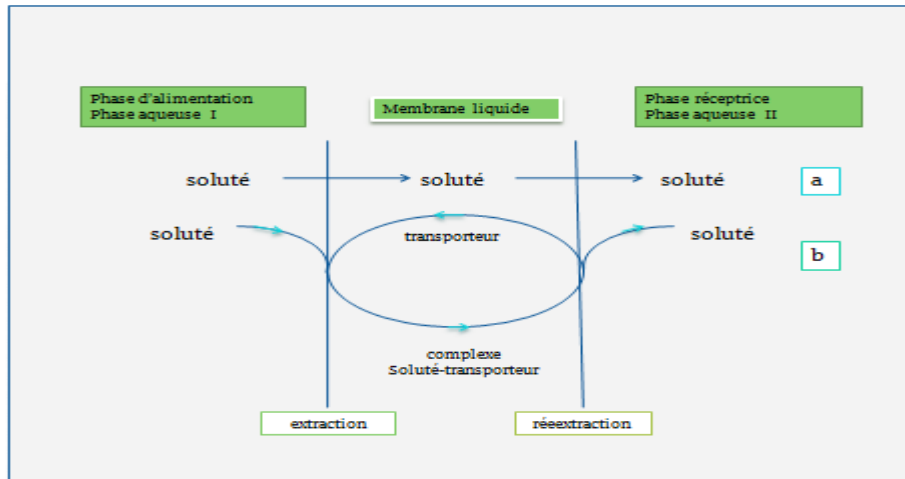


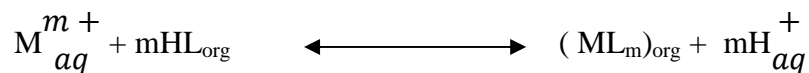
Figure I.19: Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide. a) transport simple b) transport facilité.

➤ Transport couplé

Dans le cas où le transport du soluté dépend du transfert de plusieurs espèces, qui sont capables de former un complexe dans la phase membranaire, le mécanisme est un transfert couplé. Le transfert couplé peut être un contre-transport ou un co-transport.

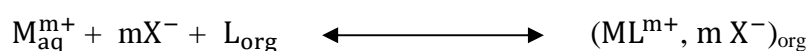
Le contre transport (La pompe à pH)

Dans le contre-transport, le soluté traverse la membrane dans le sens contraire de l'autre espèce. Ceci n'est observable que si la membrane contient un transporteur acide HL. Le transport du cation se fait par échange cation-proton suivant l'équilibre:



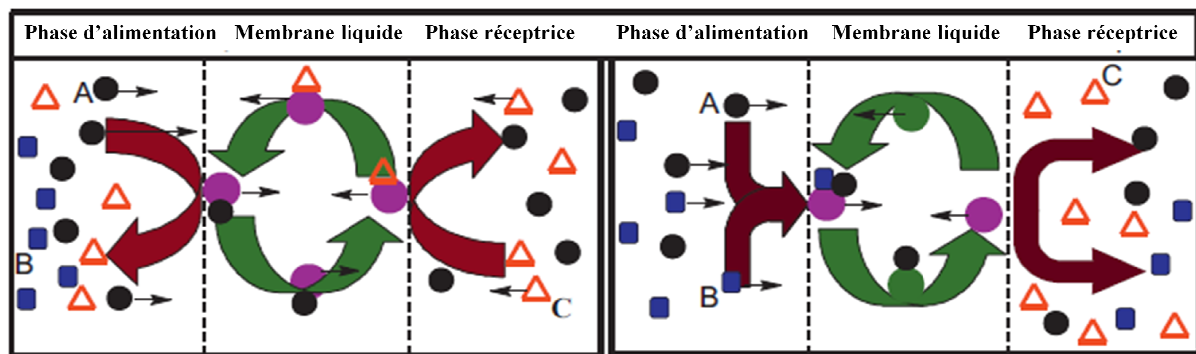
Le co-transport

Dans le co-transport, le soluté est accompagné par une autre espèce qui migre dans le même sens. L'équilibre suivant est réalisé:



Ce type de transport s'applique aux ligands basiques ou neutres, le soluté est accompagné par un anion. La paire d'ions est complexée et extraite réversiblement par un extractant.

La figure I.20 représente le mécanisme de séparation des ions à travers les membranes MLS par le transport couplé (contre transport et co-transport respectivement) étudié par Kocherginsky et al. [111].



(a) Transport couplé (Contre transport)

(b) Transport couplé (Co-transport)

Figure I.20: Transport couplé facilité des ions par la membrane liquide.

A(●) Métal; B(■) Anion X⁻ (contre ion) ; C(▲) Les ions H⁺

I.4.4.3.b. Description du mécanisme de transport

La diffusion transmembranaire, étape limitante

Le transport par diffusion à travers une membrane implique au minimum un système à trois phases et s'accompagne du franchissement de deux interfaces. Le transport d'une mole de matière depuis l'amont vers l'aval se décompose donc en trois étapes:

- 1- Complexation à l'interface amont selon un équilibre thermodynamique
- 2- Diffusion transmembranaire
- 3- Décomplexation à partir de l'interface aval, selon un nouvel équilibre.

Les étapes de complexation (première interface) et décomplexation (deuxième interface) étant considérées comme des réactions instantanées dont la cinétique est extrêmement rapide devant la diffusion, seule l'étape intermédiaire obéit à la loi de fick : $J = -D(dc/dx)$

Cette équation montre que le flux de soluté est le produit du gradient de concentration qui existe dans la membrane d'abscisse x et qui représente la force motrice du processus, et du coefficient de diffusion (D) du soluté.

Tableau I.5: Flux de transfert en fonction de la force motrice.

Type de flux	Equation correspondante	Phénomène
Masse	$J_M = -D \, dC / dX$ (loi de fick)	Diffusion
Volume	$J_V = -L_p \, dP / dX$ (loi de Darcy)	Perméabilité
Température	$J_T = -K \, dT / dt$ (loi de Fourier)	Conductivité Thermique
Champ électrique	$J_E = -dE / RdX$ (loi d'Ohm)	Conductivité électrique

Avec: X: distance en mètre; D: coefficient de distribution (m^2/s); C: concentration (mol/l); L_p : coefficient de perméabilité en cm^2/s ; P: pression (atm); K: constante; T: température (K°); E: potentiel électrique (V); R: résistance (ohm).

I.4.4.3.c. Mécanismes de transport dans les MPP

Le mécanisme de transport d'ions métalliques à travers une membrane polymère plastifiée est de plusieurs types:

- le transport est contrôlé par la diffusion classique du complexe métal-transporteur observée dans les MLS [112-113];
- Le transport est assuré par saut de ces ions métalliques d'un site à l'autre (fixed site jumping) [114-115] comme le montre la figure I.21.
- White et al. [116] ont proposé un mécanisme contrôlé par saut des sites mobiles (mobile-site jumping)

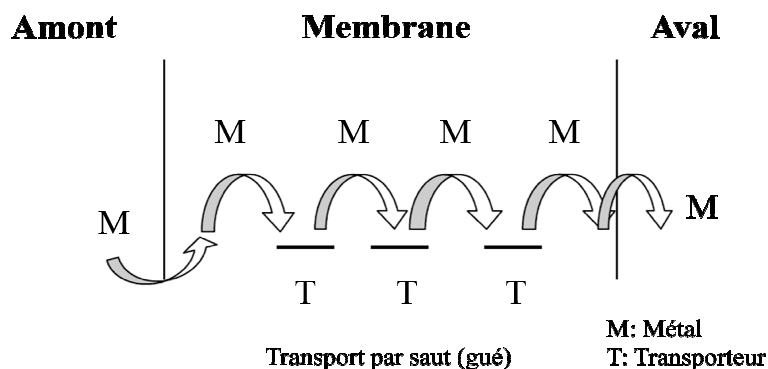


Figure I.21: Mécanismes de transport à travers une membrane MPP.

La figure I.22 schématise le mécanisme proposé par Claudia et al [101-102] pour le transport des ions métalliques (Cd(II) et Pt(IV)) dans un milieu chloruré à travers la membrane MPP à base de TAC, contenant l'Aliquat 336 et Lasalocid A comme

transporteurs respectifs de ces deux ions. Ces auteurs ont montré que lorsque la concentration en transporteur augmente, des micros domaines liquides coalescent pour former une sorte de réseau de chemins continus qui arrivent à joindre les deux interfaces. Plus les chemins de transport du complexe sont courts et organisés plus le flux de transport est important.

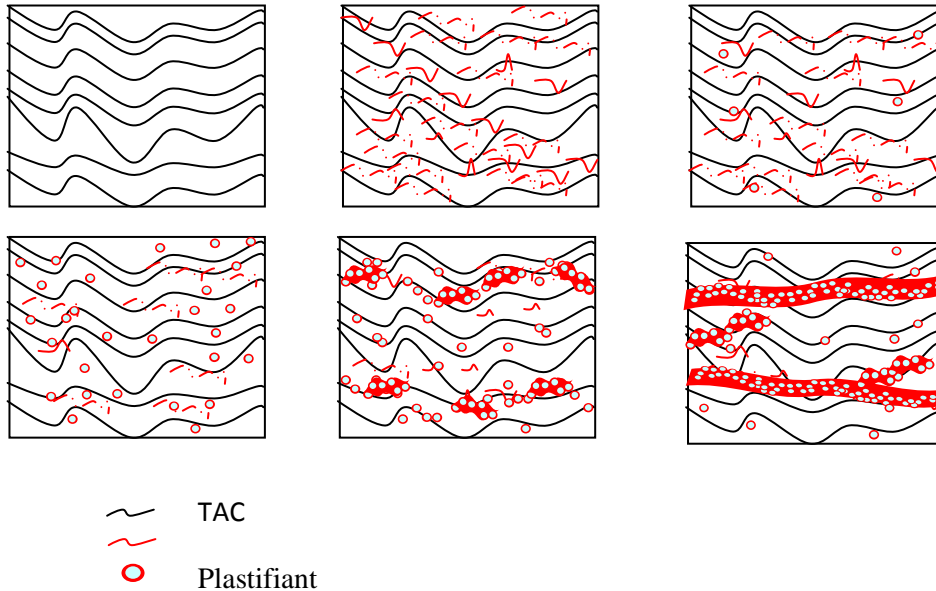


Figure I.22 : Mécanisme de transport à travers une MPP basé sur la coalescence de domaines liquides [103].

I.5. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET PAR MEMBRANES D'AFFINITE DES METAUX

Extraction et transport du cadmium dans un système conventionnel (classique)

Les procédés de séparation mettant en œuvre les membranes sont basés sur les propriétés d'une barrière perméable qui sépare deux phases et permet le transport sélectif de certaines espèces d'une phase source vers une phase réceptrice. Il s'agit de méthodes de séparations douces, économiques en énergie et respectueuses de l'environnement.

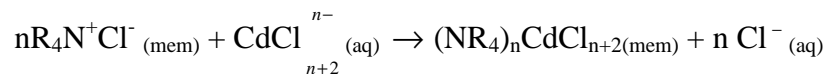
Le plus grand nombre de travaux sur l'extraction et le transport des ions métalliques et du cadmium (Cd^{2+}) en particulier à travers les différents types de membranes telles que les membranes polymères plastifiées (MPP) et les membranes liquides supportées (MLS) par des extractants basiques tels que les amines quaternaires ont été réalisés dans un dispositif expérimental conventionnel.

A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de Juang et coll [117] qui ont utilisé l'Aliquat 336 comme agent d'extraction et de séparation de Zn(II) et de Cd(II) à travers une membrane MLS et par extraction par solvant en batch dans un milieu chlorure. Ils ont constaté que le cadmium peut être séparé du zinc par cet extractant en utilisant les deux méthodes. Le même extractant a été aussi utilisé par Fontas et al. [99, 102, 118-122] pour étudier le transport, la séparation et la concentration des ions métalliques (Pd(II), Rh(III) et Pt(IV)) en utilisant les différents types de membranes d'affinité afin de déterminer leur sélectivité et leur efficacité vis-à-vis du transport de ces trois ions.

Nous pouvons également mentionner les travaux de Wang et ses collaborateurs portant sur l'étude de transport du cadmium et du cuivre par l'aliquat 336 à travers une MPP à base de PVC [73, 83, 123], les auteurs ont développé un modèle mathématique permettant de décrire la cinétique chimique d'extraction du Cd (II) qui est régie par le mécanisme de diffusion à travers la membrane.

Le transport du Cr(VI) sous forme de complexe $(R_3(CH_3)N^+)_2 CrO_4^{2-}$ à travers une MPP à base de TAC et de PVC contenant l'Aliquat 336 comme transporteur a été évoqué par Kebbiche et coll. [103]. Ils ont montré que l'efficacité de transport est comparable dans les deux types de membranes et ils ont également comparé la stabilité des membranes MPP et MLS. Plus récemment Gherasim et coll. [124] ont développé des membranes à base de PVC sans plastifiant pour extraire le Cr (VI). Ils ont observé que la membrane sans plastifiant extrait le Cr à un pH= 4 après une durée de transport de 10h et que cet ion est extrait sélectivement à partir d'une solution contenant les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} .

Les ions Cd^{2+} sont habituellement extraits à partir du milieu chlorhydrique fortement acide sous les formes anioniques $CdCl_3^-$ et $CdCl_4^{2-}$. La réaction entre le métal et le support organique $(R_4N^+Cl^-)$ proposée par wang et al. [73] et d'autres auteurs [75, 99, 101, 124-125] pour l'extraction du Cd (II), Cu (II) et Co (II) peut être représentée par l'équation suivante :



Où n peut être égal à 1 ou 2 et les indices «mem, aq» désignent la membrane et les phases aqueuses respectivement.

Cette revue bibliographique montre que les membranes offrent plusieurs avantages et sont parfaitement adaptées à l'extraction des métaux et si elles sont intégrées dans un système microfluidique, elles pourront être plus efficaces, plus performantes et plus respectueuses de l'environnement.

Extraction et transport dans un système microfluidique

L'utilisation de dispositifs microfluidiques pour l'extraction liquide-liquide des métaux précieux et /ou polluants a suscité un immense intérêt dans le domaine de la chimie inorganique. Les premiers travaux réalisés dans ce concept ont été effectués par le groupe de Kitamori [126-133] en intégrant un système de micro extraction sur puce. Ils ont montré que l'utilisation de dispositifs miniaturisés présente plusieurs avantages en termes de réduction de la quantité d'échantillon et du temps d'extraction. Dans leur premier dispositif à microcanaux en PDMS et ayant la forme d'un double Y, Kitamori et coll. [126] ont montré que le nickel est extrait, d'une phase aqueuse vers une phase organique constituée de dimethylglyoxime dissous dans du chloroforme, sous forme d'un complexe dimethylglyoxime-nickel. Le même groupe [127] a observé, dans une étude réalisée dans un dispositif à microcanaux en verre, l'extraction du fer (II) par le n-tri octylméthylammonium (TOAM⁺Cl⁻) dissous dans le chloroforme sous forme d'une paire d'ions TOAM-Fe(II). Le dispositif de la microextraction est représenté sur la figure I.23.

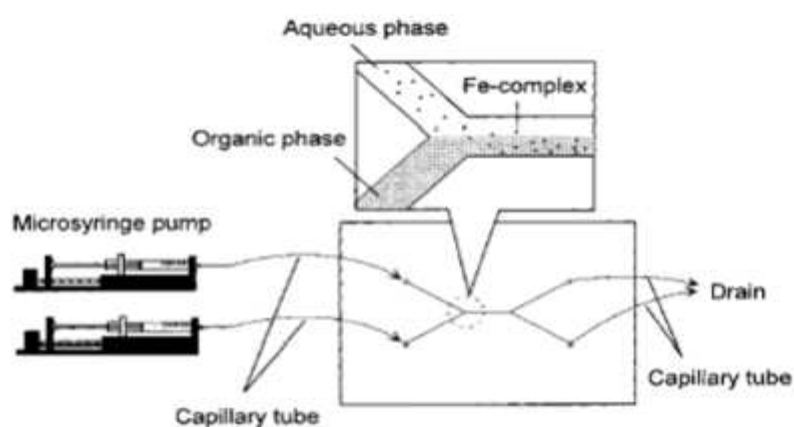


Figure I.23: Système microextraction intégré

Ce type de puce a été également utilisé pour extraire le complexe du Co (II) par le 2-nitroso-5 diméthylaminophénol dans le toluène [128]. Les résultats obtenus ont montré que la cinétique d'extraction dans ce système est plus rapide que celle du système conventionnel, le temps d'extraction est de 50 secondes.

Ce résultat s'explique par l'aire de la surface spécifique et le rapport interface-volume du microcanal plus élevés dans le dispositif microfluidique.

La figure I.24 montre une illustration schématique du comportement moléculaire dans le microcanal développé par Minagawa et coll. [129]. Le m-xylène et la solution du 2-nitroso-1-naphtol (noté NN) ont été introduits dans les 2 entrées de la première forme du microcanal par le premier pousse seringue à une vitesse constante (4 cm/s).

Ils n'ont observé aucune diffusion du 2-nitroso-1-naphtol de la solution aqueuse vers la phase organique constituée du m-xylène. Par la suite, ils ont introduit une solution de Co (II) dans l'entrée du tiers de la deuxième entrée en forme Y du microcanal par le second micro seringue à la même vitesse (4 cm/s). Dans ce cas, Ils ont remarqué la formation d'un flux laminaire parallèle de 2 phases. La première phase est composée du mélange de la solution de Co(II) et du 2-nitroso-1-naphtol avec formation du complexe 2-nitroso-1-naphtol -Co(II) qui diffuse, par la suite, dans la deuxième phase organique qui est le m-xylène. Ces auteurs ont constaté que le temps de diffusion du complexe 2-nitroso-1-naphtol-Co(II) de la première vers la deuxième phase dans ce système intégré est de 10 minutes, il est dix fois plus court que celui du système classique qui nécessite une ampoule à décanter et un agitateur mécanique.

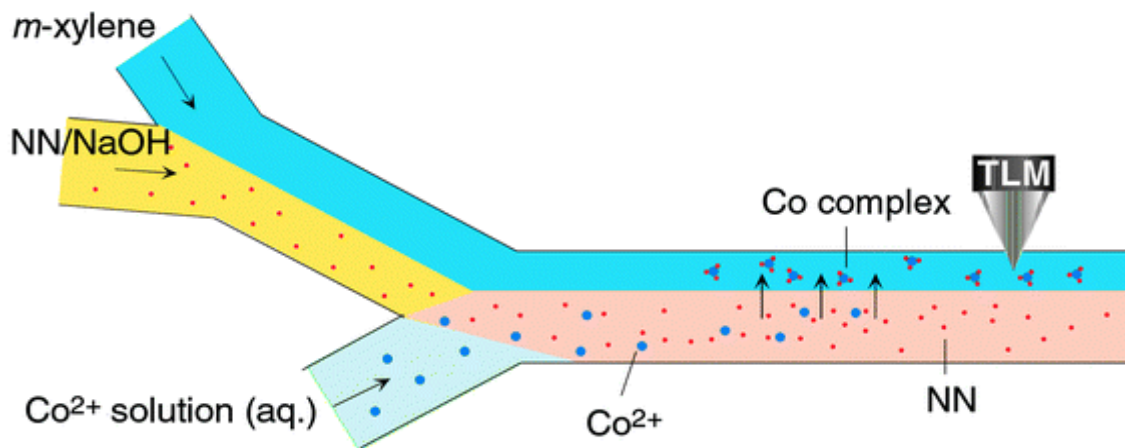


Figure I.24: Illustration schématique de la réaction de chélation et d'extraction

Tokeshi et coll. [130] ont mené une étude comparative entre l'extraction successive du Co (II) par le 2-nitroso-1-naphtol (NN) dans le m-xylène en présence d'autres ions métalliques réalisée dans des ampoules à décanter et sa microextraction dans une micro puce. La puce est représentée sur la figure I.25 et elle est composée de deux zones différentes: la première est la zone de réaction et d'extraction, et la seconde, est une zone de lavage (décomposition et élimination).

Les solutions d'échantillons contenant les ions Co (II) en présence du Cu(II), Ni (II) et Fe(II), le ligand 2-nitroso-1-naphtol (NN) et le solvant m-xylène ont été introduites à un débit constant dans les 3 entrées en utilisant les pousses seringues, ces trois phases se rencontrent à un point d'intersection où un flux parallèle des deux interfaces aqueuses/organiques se forme dans le microcanal. Le 2-nitroso-1-naphtol (NN) extrait également les ions métalliques coexistant (Co, Cu, Ni, Fe) dans le m-xylène, par conséquence, un lavage est effectué après extraction pour éliminer ces métaux. Le complexe du cobalt (II) reste stable quelque soit le pH du milieu (acide ou basique). Par rapport à la méthode classique, le système microfluidique présente l'avantage de faire circuler les deux solutions acide et basique simultanément dans le microcanal grâce aux flux des trois phases et en un temps d'extraction plus réduit. Ce traitement chimique correspond à l'intégration de huit opérations sur une micropuce: Formation de deux phases, mélange et réaction, extraction, séparation de phase, formation de trois phases, décomposition des complexes formés avec les autres métaux coexistants.

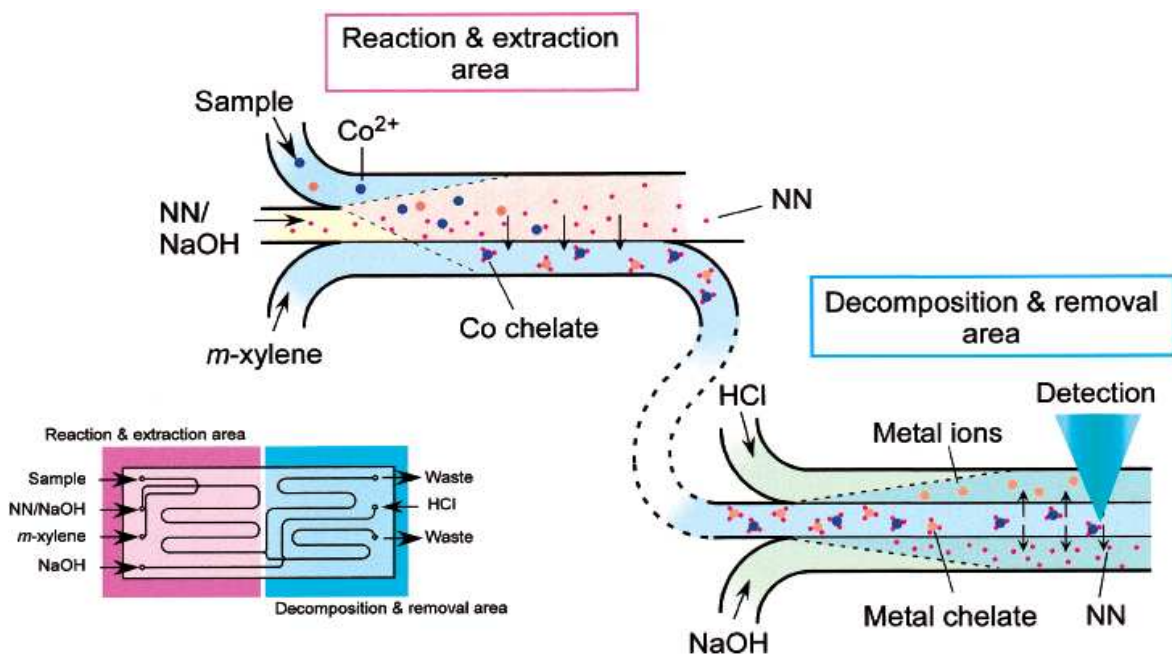


Figure I.25: Schéma illustratif de la détermination du cobalt par intégration de différentes opérations.

Un autre type de dispositif microfluidique a été étudié par Maruyama [134]. C'est un système d'écoulement triphasique utilisé comme une membrane liquide pour la séparation de deux ions métalliques (Y^{3+} et Zn^{2+}) en utilisant le PC-88A (2-ethylhexyl phosphonique ester d'acide mono-2-ethylhexyl) comme extractant dans l'heptane et l'acide nitrique comme phase réceptrice (figure I.26). Ces auteurs ont constaté que l'ion yttrium est mieux extrait que le Zn^{2+} et le temps d'extraction est de quelques secondes avec un taux d'extraction et de réextraction de 40%.

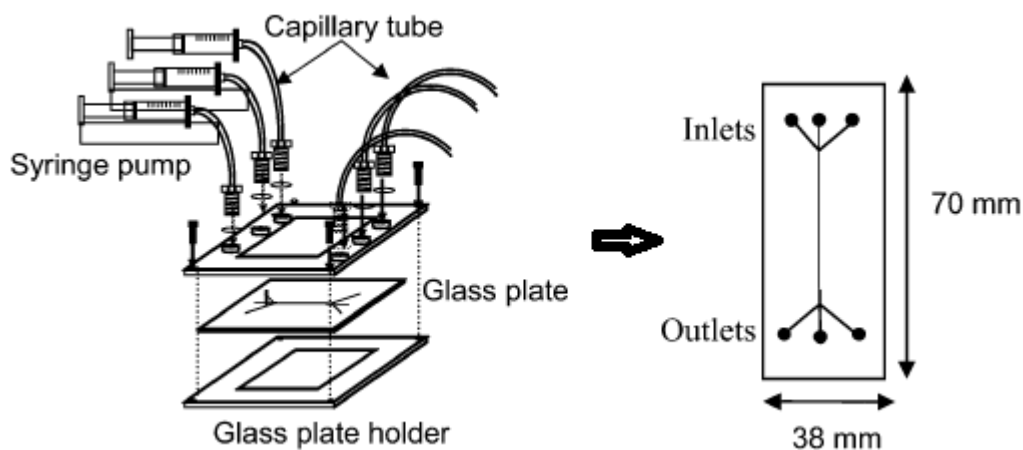


Figure I.26: Dispositif microfluidique triphasique

H.Kim et ses collaborateurs [135] ont effectué une étude sur l'extraction liquide-liquide du complexe fluorescent (Al^{3+} - DHAB (dihydroxy azobenzène)) dans le 1-butanol (BuOH) et la spectroscopie de fluorescence X a été utilisée pour mesurer l'intensité de fluorescence du complexe extrait en phase organique. Plus récemment, l'extraction de ce même complexe (Al^{3+} - DHAB) dans le tributyl phosphate (TBP) a été développée par Shen [136]. Ces auteurs ont utilisé des puces microfluidiques basées sur l'extraction liquide avec chimiluminescence (CL) pour montrer qu'en un cycle d'analyse de 12 minutes, un facteur d'enrichissement de 85 a été obtenu pour une consommation de $1,8\mu l$ d'échantillon.

Un système cyclohexane/eau intégré dans une puce à microcanal préparé par la technique de gravure par voie humide a été appliqué pour le transport du colorant rouge de méthyle à travers la phase organique cyclohexane qui joue le rôle d'une membrane [137]. Les trois solutions sont introduites dans les 3 entrées de la puce par trois seringues sous différents débits en formant trois couches (figure I.27).

Le coefficient de partage du rouge de méthyle entre la solution aqueuse et le solvant organique (cyclohexane) utilisé comme membrane a été déterminé par l'extraction liquide-liquide dans la puce.

Dans ce système, l'équilibre est atteint en quelques secondes contrairement à un dispositif classique où l'équilibre est atteint qu'après une dizaine de minutes.

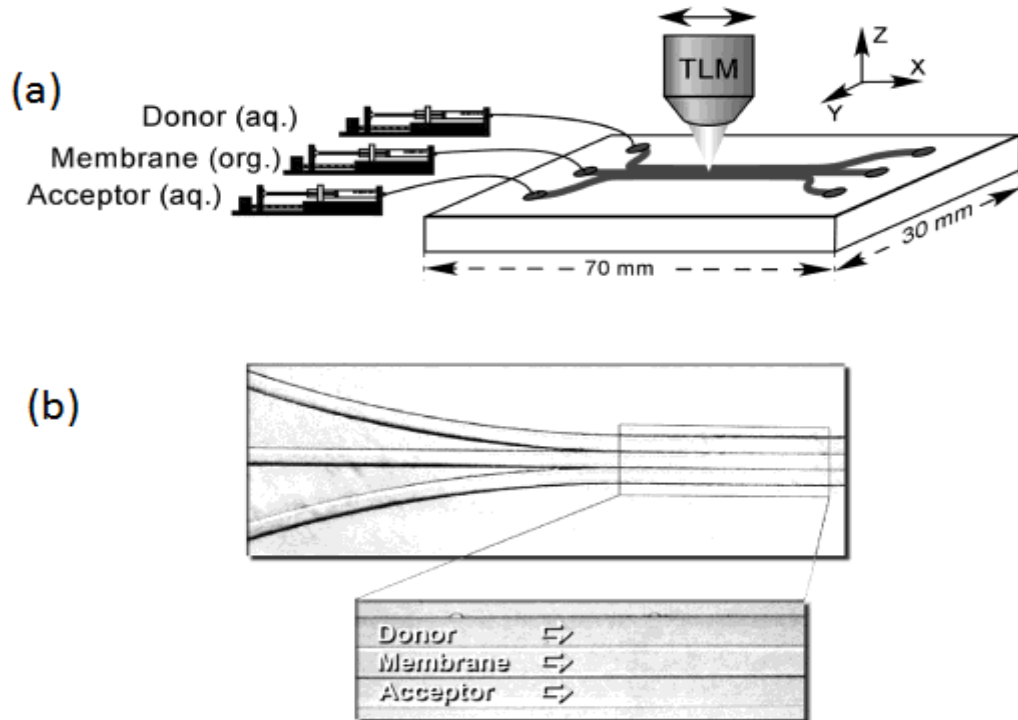


Figure I.27: (a) Dispositif expérimental, (b) photographie d'un écoulement de phases dans des microcanaux. Les flèches indiquent la direction d'écoulement de chaque phase

Van Man Tran [138] a développé un système microfluidique à multicanaux en silicium pour réaliser les expériences d'extraction liquide-liquide du plomb. Il a montré que ce microextracteur donne un bon rendement d'extraction de l'ion plomb dans l'eau vers une phase immiscible organique contenant le ligand dithizone (H_2Dz).

Yin et ses coll. [139] ont mis au point une nouvelle puce microfluidique (Y-Y) pour l'extraction par solvant du platine (VI) et du palladium (II) contenus dans une solution de lixiviation par une amine (alamine 336). Ils ont montré qu'un taux d'extraction de 99% est obtenu pour les deux métaux étudiés dans la première seconde. Ils ont constaté que ce procédé d'extraction microfluidique d'application simple et économique est de plus en plus étudié pour récupérer des métaux précieux et à l'état de trace et permet, comparativement à un système conventionnel, d'améliorer les performances d'extraction.

Récemment, Darekar et al. [140] ont étudié les performances de deux types de dispositifs microfluidiques (un microcanal en serpent, un microcanal à fente et la combinaison des deux microcanaux) pour l'extraction liquide-liquide du zinc (II) en utilisant le D2EHPA comme extractant.

En ce qui concerne le transport de soluté et des ions métalliques à travers les membranes d'affinités dans des dispositifs microfluidiques, la littérature rapporte peu de travaux en raison du récent développement de ce domaine. Les travaux réalisés montrent que la microfluidique présente un intérêt certain pour les procédés membranaires [141-142]. G. H. Lammertink et al. [143] ont édité une revue sur les membranes et la microfluidique en décrivant les diverses possibilités d'utilisation des membranes dans les dispositifs microfluidiques.

Les premiers travaux de transport à travers ces membranes dans des dispositifs microfluidiques ont été réalisés en 2011 par Kolev et al. [144-145], ils ont montré que le système à injection (analyse par injection en flux (FIA)) permet la séparation et la détermination du Zn(II) dans des échantillons pharmaceutiques avec une bonne stabilité de la membrane MPP à base de PVC (figure I.28).

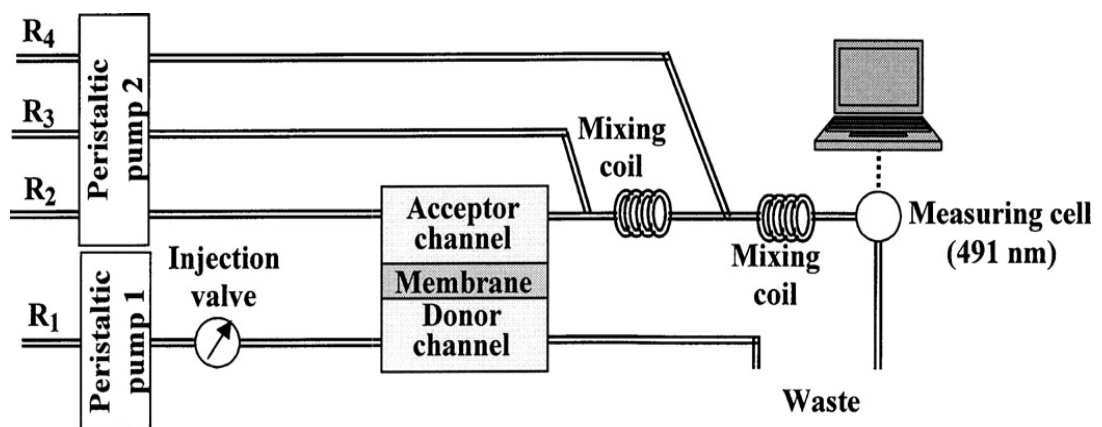


Figure I.28. Schéma expérimental d'un système à injection

Certains travaux ont porté sur le développement d'une nouvelle puce pour l'extraction membranaire microfluidique des acides haloacétiques dans l'eau [146], le transport de l'arsenic (V) par des membranes à fibres creuses [147] et la récupération des médicaments de base non polaires [141,148]. Dans ces systèmes, la membrane a été placée entre deux microcanaux et la circulation des solutions est assurée par des micro-seringues.

Wang et ses collaborateurs [146] ont démontré la faisabilité de leurs systèmes avec des canaux accepteurs de profondeur de 100 μm qui ont fourni un facteur d'enrichissement des acides haloacétiques supérieur à 65 (figure I.29).

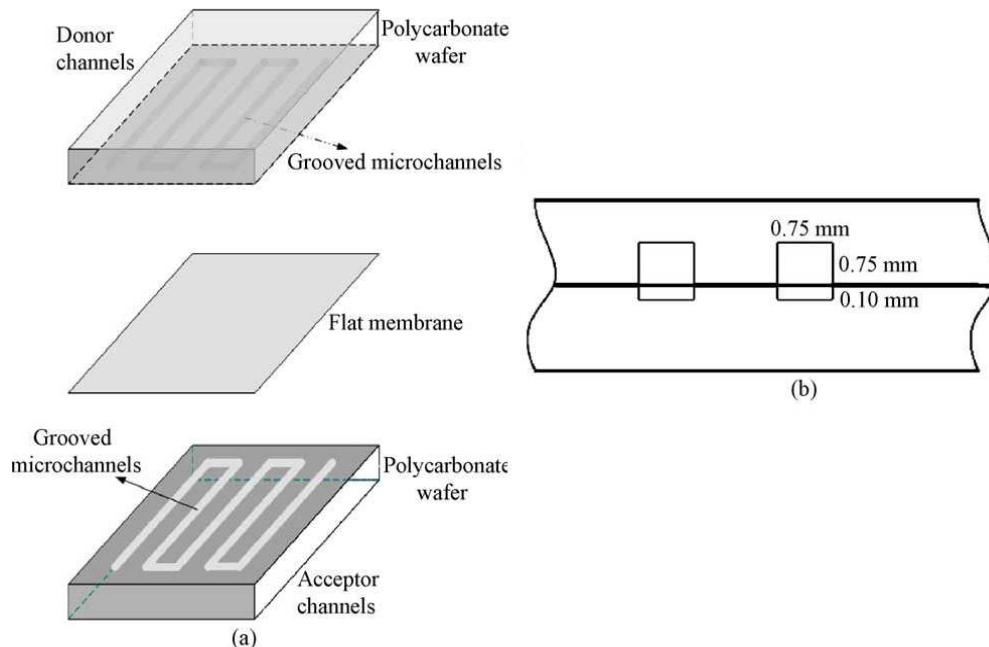


Figure I.29 : (a) Membrane MLS intégrée dans un dispositif microfluidique entre les canaux d'accepteur et de donneurs. (b) Vue en coupe des deux canaux

Pedersen-Bjergaard et al. [141,149] ont conçu une puce pour l'électro extraction et la récupération membranaire de médicaments de base non polaire. Cette puce est basée sur le contrôle du potentiel électrique afin d'ajuster l'amplitude et la direction du transport à travers la membrane. Dans ce système (figure I.30), la membrane MLS est composée de 2-nitrophényl-octyl-éther (2-NPOE) immobilisé dans les pores de la membrane poreuse de propylène pour fournir une barrière hydrophobe. La circulation des solutions aqueuses dans les deux canaux microfluidiques est assurée par un pousse seringue. L'influence de la vitesse d'écoulement des fluides joue un rôle important sur les pourcentages d'extraction qui se situent dans la gamme de 65-86% pour les différents analytes. Les résultats de ces travaux ont montré que la miniaturisation des membranes est prometteuse pour des applications industrielles.

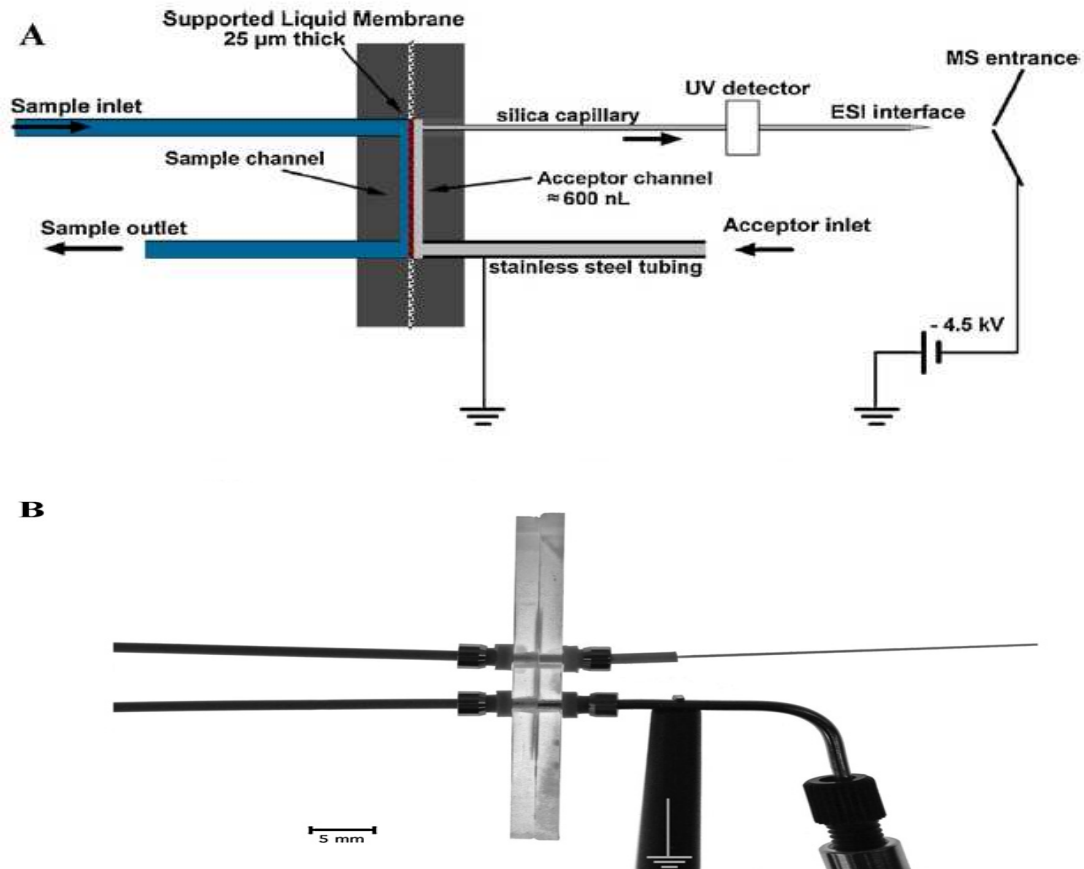


Figure I.30: (A) Représentation schématique de la puce à microextraction liquide (MLPE). (B) Photos de la puce MLPE

I.6. CONCLUSION REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la description des microsystèmes en général, et à la microfluidique en particulier. Les applications de ces systèmes dans les différents domaines de la recherche ont été rapportées tout en mettant l'accent sur l'extraction et le transport par membrane des métaux qui fait l'objet de notre travail de thèse

Pour cela, nous avons présenté une étude bibliographique exhaustive sur les extractions et les microextractions liquides et membranaires des métaux en général et du cadmium en particulier réalisées, respectivement, dans des dispositifs classiques et microfluidiques.

Il ressort de cette étude bibliographique que la miniaturisation offre de meilleures performances par rapport aux techniques d'extraction liquide-liquide et d'extraction

membranaire des métaux. D'autre part, la microfluidique est une technologie plus intéressante que les technologies conventionnelles en raison des avantages qu'elle procure en terme de facilité de mise en œuvre et de faibles consommations de produits et de réactifs qui peuvent être rares et/ou coûteux.

En ce qui concerne l'extraction des métaux par membranes polymère, aucune étude n'a été réalisée dans un dispositif à microcanaux. Notre travail portera sur la micro extraction du cadmium dans différents dispositifs microfluidiques et son extraction par membrane polymère plastifiée (MPP) qui présente donc la première application des membranes polymériques pour le transport du cadmium par l'Aliquat 336 dans un microcanal en serpentin.

- [1] C. Juste, P. Chassin, A. Gomez, M. Linères, B. Mocquot, Adème, ISBM 2-8617-100-1(1995) 209.
- [2] A. Tricot, Encyclopaedia Universalis, France (1999).
- [3] A.P. de los Rios, F.J. Hernandez-Fernandez, F.J. Alguacil, L.J. Lozano, A. Ginesta, I. Garcia-Diaz, S. Sanchez-Segado, F.A. Lopez, C. Godinez, Sep. Purif. Technol. 97 (2012) 150.
- [4] L. Canet, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II (1999).
- [5] G. Nordberg, J. Trace Elem. Exp. Med. 16 (2003) 307.
- [6] K. Nomiya et H. Nomiya, J. Trace Elem. Exp. Med. 11(2/3) (1998) 275.
- [7] CIRC: Centre International de Recherche sur le Cancer. 87 (2006) 5.
- [8] M.P. Waalkes, J. Inorg. Biochem. 79 (2000) 241.
- [9] A. Manz, N. Graber, H. M. Widmer, Sensors and Actuators B Chemical, 1 (1990) 244.
- [10] P. Tabeling, Ed. Berlin, Paris (2003).
- [11] G.M. Whitesides, Nature, 442 (2006) 368.
- [12] W. A. Little, Review of Scientific Instruments, 55(5) (1984) 661.
- [13] W. A. Little, Physica B C, 110(1-3)(1982) 2001.
- [14] J. H. Terry, S. C. Jerman and J. B. Angell, Trans. Electron. Devices, 26 (1979) 1880.
- [15] O. Reynolds, Phil. Trans. R. Soc. Lond. 174 (1883) 935.
- [16] C. Hansen and S.R. Quake, Current opinion in structure biology, 13 (2003) 538.
- [17] O. Ducloux, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1(2006).
- [18] R. Fulcrand, Thèse de Doctorat, Université Paul-sabatier toulouse III (2009).
- [19] T.M. Squires and S.R. Quake, Reviews of modern physics, 77 (2005) 977.
- [20] C. Rossi, B. Larangot, D. Lagrange, A. Chaalane, D. Esteve, Sensors and Actuators A, 121(2) (2005) 508.
- [21] P. Tabeling, Oxford University Press, New York, 2005.
- [22] Y. Fouillet, D. Jary, C. Chabrol, P. Claustre, C. Peponnet, Microfluidic Nanofluidic, 4(3) (2008) 159.
- [23] D. Niarchos, Sens. Actuators A. Phys. 109 (1-2) (2003) 166.
- [24] M. Abraham, W. Ehrfeld, V. Hessel, K.P. Kämper, M. Lacher, A. Picard, Microelectronic Engineering, 41/42 (1998) 47.
- [25] D. Psaltis, S.R. Quake, Y.C. Changhuei, Nature, 442 (2006) 381.
- [26] A.J. Demello, Nature, 442 (2006) 394.
- [27] D. Jamasek, J. Franzke, A. Manz, Nature, 442 (2006) 374.
- [28] Y. Sun and Y. C. Kwok, Anal. chim. Acta. 556 (1) (2006) 80.
- [29] C. Rosenfeld, C. Serra, C. Brochon, G. Hadziioannou, Chem. Eng. Sci. 135 (2008) 242.
- [30] D.E. Rickson and D. Li, Anal. Chim. Acta, 507 (2004) 11.
- [31] A. Manz, D. J. Harisson, E. M. J. Verpoorte, J. C. Fettinger, A. Paulus, H. Lüdi, H. M. Widmer, J. chromatogr. A. 593(1-2) (1992) 253.

- [32] L.R. Huang, E.C. Cox, R.H. Austin, J.C. Sturm, Lateral Displacement. *Science*, 304 (2004) 987.
- [33] J. El-Ali, P.K. Sorger, K.F. Jensen, *Nature*, 442 (2006) 403.
- [34] H. Craighead, *Nature*, 442(2006) 387.
- [35] V. Lion, F. Reymond, H. H. Girault, J. S. Rossier, *Curr. Open Biotechnol.* 15 (1) (2004) 31.
- [36] M. B. Kerby, M. Spaid, S. Wu, J. W. Parce, R.L. Chien, *Anal. Chem.* 74 (20) (2002) 5175.
- [37] N. Minc and J.L. Viovy, *C.R. physique*, 5 (2004) 565.
- [38] N. Blow, *Nature Methods*, 4 (2007) 665.
- [39] B. H. weigl, R. L. Bardell, C. R. Cabrera, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 55 (3) (2003) 349.
- [40] B. L. Ziober, M. G. Mauk, E. M. Falls, Z. Chen, A. F. Ziober, H.H. Bau, *Head Neck*. 30 (1) (2008) 111.
- [41] H. Andersson and A. van den Berg, a review *Sensors and Actuators B-Chemical*, 92 (3) (2003) 315.
- [42] L.A. Legendre, J.M. Bienvenue, M.G. Roper, J.P. Ferrance, J.P. Landers, *Anal. Chem.* 78(5) (2006) 1444.
- [43] P. Horvatovich, N.I. Govorukhina, T.H. Reijmers, A.G.J. van der Zee, F. Suits et R. Bischoff, *Electrophoresis*, 28(23) (2007) 4493.
- [44] T.N. Porsin-sirirak, S.W. Lee, H. Nassef, J. Grasmeyer, Y.C. Tai, C.M. Cho, and M. Keennon, 13 th IEEE Annal conference on MEMS, Miyazaki, Japon (2000)709.
- [45] L.S. Fan, Y.C. Tai, R.S. Muller, San Francisco, CA, 666-669, December 11-14 (1988).
- [46] G. A. Ardila Rodríguez, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2008).
- [47] A. Härtl, J. Ranz and R. Vogt, *Sensors Expo Proc. Chicago, IL, USA* (1-3 Oct 1991) 204.
- [48] M.E. Motamedi, *SPIE* (2005).
- [49] Q. Lu and G.E. Collins, *Analyst*, 126 (2001) 429.
- [50] L. Zhao, T. Wu, J.P. Lefèvre, I. Leray, J. A. Delaire, *Lab Chip*, 9 (2009) 2818.
- [51] P. Laval, J. B. Salmon, M. Joanicot, *Journal of Crystal Growth*, 303 (2007) 622.
- [52] M. Madou, CRC Press, 1997.
- [53] Y. N. Xia and G. M. Whitesides, *Annual Review of Materials Science*, 28 (1998)153.
- [54] E. Kim, Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Nature*, 376 (1995) 581.
- [55] G. M. Whitesides, *Solid State Sensors and Actuators*, 1(1997) 23.
- [56] Y. Xia and G.M. Whitesides, *Angewandte Chemie International Edition*, 37 (1998) 551.
- [57] P. Aptel, P. Moulin, F. Quemeneur, *les cahiers du CFM n°2*, Coordinateurs, (avril 2002).
- [58] S. Loeb, S. Sourirajan, *UCLA Water Resources Center Report WR CC-34*, Los Angeles, California (1960).
- [59] S.F. Timashev, *Ellis Horwood Series in Physical Chemistry*, New York (1991).
- [60] M. Pontié, *Paris: Union International pour les applications de l'électricité*, (2001) 212.
- [61] R.D. Noble, *S.A. Stern. Amsterdam, Elsevier, (Chapter 7)* (1995).

- [62] A. T. James and A.J.P. Martin, *Analyst*, 77 (1952) 915.
- [63] N. N. Li, *Industrial and Engineering Chemistry*, 10 (1971) 215.
- [64] N. D. Shah and T. C. Owens, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 11(1) (1972) 58.
- [65] A. N. Goswami and B. S. Rawat, *J. Membr. Sci.* 20 (1984) 261.
- [66] A. N. Goswami, B.S.Rawat, R. Krishna, *J. Membr. Sci.* 25 (1985) 101.
- [67] R. P. Cahn and N. N. Li, *Separation Science and Technology*, 9(6) (1974) 505.
- [68] J. P. Behr, M.Kirch, J. M. Lehn, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (1985) 241.
- [69] M. Burgard, L. Jurdy, H.S. Park, R. Heimburger, *Nouveau Journal de Chimie*, 7 (1983) 575.
- [70] N. N. Li, R. P. Cahn, D. Naden, R. W. M. Lai, *Hydrometallurgy*, 9(1982) 277.
- [71] S. Alexandrova, A.Saboni, L. Boyadzhiev, N. Mouhab, L. Estel, *Chemical Engineering Journal*, 79(2) (2000) 155.
- [72] L. D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 7.
- [73] L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, W. Shen, S.D. Kolev, *J. Membr. Sci.* 176 (2000) 105.
- [74] S.D.Kolev, G.Argiropoulos, R.W.Cattrall, I.C.Hamilton, R.Paimin, *J. Membr. Sci.* 137(1998)261.
- [75] A.H. Blitz-Raith, R. Paimin, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *Talanta*, 71 (2007) 419.
- [76] S.D. Kolev, R.W. Cattrall, R. Paimin, I.D. Potter, Y. Sakai, *Anal. Chim. Acta.* 413 (2000) 241.
- [77] J.S. Kim, S.K. Kim, M.H. Cho, S.H. Lee, J.Y. Kim, S.G. Kown, E.H. Lee, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22 (2001) 1076.
- [78] J.S. Kim, S.H. Lee, S.H. Yu, M.H. Cho, D.W. Kim, S.G. Kown, E.H. Lee, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23 (2002) 1085.
- [79] S.P. Kusumocahyo, T.Kanamori, K.Sumaru, S.Aomatsu, H.Matsuyama, M.Teramoto, T.Shinbo, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 251.
- [80] J.K. Sears, J.R. Darby, John Wiley & Sons, New York, (1982) 1174.
- [81] A.I. Suvorova, L.Y. demchik, A.L. Peshekhonova, O.A. Sdobnikova, *Macromol. Chem Phys.* 194 (1993) 1315.
- [82] S. Kagaya, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *Anal. Sci.* 27 (2011) 653.
- [83] L.J.Wang, W.Shen, *Sep.Purif. Technol.* 46 (2005) 51.
- [84] A. Upitis, J.Peterson, C.Lukey, L.D.Nghiem, *Desalin.Water Treat.* 6 (2009) 41.
- [85] C.V. Gherasim, G. Bourceanu, R.I. Olariu, C. Arsene, *J. Hazard. Mater.* 197(2011) 244.
- [86] M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo, *Solvent Extr.Res.Dev.Jpn.* 18 (2011) 75.
- [87] C. Fontas, I. Queralt, M. Hidalgo, *Spectrochim.Acta PartB*, 61 (2006) 407.
- [88] Y. Sakai, K. Kadota, T. Hayashita, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *J. Membr. Sci.* 346 (2010) 250.
- [89] M.O'Rourke, N.Duffy, R.D.Marco, I.Potter, 1 (2011)132.
- [90] Y.Y.N. Bonggotgetsakul, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 322.

- [91] Y.Y.N. Bonggotgetsakul, M. Ashokkumar, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *J. Membr. Sci.* 365 (2010) 242.
- [92] Y. Cho, C. Xu, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *J. Membr. Sci.* 367 (2011) 85.
- [93] R.Guell, E.Antico, S.Kolev, J.Benavente, V.Salvado, C.Fontas, *J.Membr.Sci.* 383 (2011) 88.
- [94] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 143.
- [95] R. Kumar, A.K. Pandey, A.K. Tyagi, G.K. Dey, S.V. Ramagiri, J.R. Bellare, A. Goswami, *J. Colloid Interface Sci.* 337 (2009) 523.
- [96] R. Kumar, A.K. Pandey, A. Goswami, R. Shukla, S.V. Ramagiri, J.R. Bellare, *Int. J. Nanotechnol.* 7 (2010) 953.
- [97] R. Kumar, A.K. Pandey, M.K. Sharma, L.V. Panicker, S. Sodaye, G. Suresh, S.V. Ramagiri, J.R. Bellare, A. Goswami, *J. Phys. Chem B.* 115 (2011) 5856.
- [98] H. See, P. Hauser, *Anal. Chem.* 83 (2011) 7507.
- [99] N.Pont, V.Salvado, C.Fontas, *J.Membr.Sci.* 318 (2008) 340.
- [100] O.Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S.Tingry, P.Seta, M. Benamor, *J.Membr.Sci.* 310 (2008) 438.
- [101] C. Fontas, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. ThomINETTE, P. Roy, K. Steenkeste, M.P.Fontaine-Aupart, S.Tingry, E.Tronel-Peyroz, P. Seta, *J.Membr.Sci.* 290 (2007) 62.
- [102] C.Fontas, R.Tayeb, S.Tingry, M.Hidalgo, P.Seta, *J.Membr.Sci.* 263 (2005) 96.
- [103] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, *Desalination*, 258 (2010) 59.
- [104] S. Sodaye, G. Suresh, A.K. Pandey, A. Goswami, *Radiochim.Acta.* 94 (2006) 347.
- [105] S.Sodaye,G.Suresh,A.K.Pandey,A.Goswami, *J.Membr.Sci.* 295 (2007) 108.
- [106] A. Nowik-Zajac, C. Kozlowski, W. Walkowiak, *Physicochem. Prob. Miner. Process.* (2010) 179.
- [107] C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, *J. Membr. Sci.* 266 (2005) 143.
- [108] C.A.Kozlowski, *Ind.Eng.Chem.Res.* 46 (2007) 5420.
- [109] B. Pospiech and W. Walkowiak, *Sep.Purif. Technol.* 57 (2007) 461.
- [110] A.O. Saf, S. Alpaydin, A. Coskun, M. Ersoz, *J. Membr. Sci.* 377 (2011) 241.
- [111] N.M. Kocherginsky, Q. Yang, L. Seelam, *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 171.
- [112] S. P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matasuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, *J. Membr. Sci.* 244(1-2) (2004) 251.
- [113] T.A. Munro and B. D. Smith, *Chem. Commun.* 22 (1997) 2167.
- [114] J.A.Riggs and B.D.Smith, *Journal of the American chemical society*, 119 (1997) 2765.
- [115] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, *J. Membr. Sci.* 228 (2) (2004) 149.
- [116] K. M. White, B.D. Smith, P.J. Duggan, S.L. Sheahan, E. M. Tyndall, *J. Membr. Sci.* 194 (2) (2001) 165.
- [117] R.S. Juang, H.C kao, W.H.Wu, *J.Membr.Sci.* 228 (2004)169.
- [118] C. Fontas, V. Salvado, M. Hidalgo, *Solvent Extr. Ion Exch.* 17 (1999) 149.

- [119] C. Fontas, C. Palet, V. Salvado, M. Hidalgo, J. Membr. Sci. 178 (2000)131.
- [120] C. Fontas, V. Salvado, M. Hidalgo, Ind. Eng. Chem. Res. 41(2002) 1616.
- [121] M Resina, C Fontas, C Palet, M Munoz, J. Membr. Sci. 311 (2008) 235.
- [122] C. Fontas, E. Antico, V. Salvado, M. Valiente, M. Hidalgo, Anal. Chim. Acta. 346 (1997) 199.
- [123] L. Wang, M.Sc. Thesis, Victoria University of Technology, 1999.
- [124] C.V. Gherasim, G.Bourceanu, Chemical Engineering Journal, 220 (2013) 24.
- [125] H.C. Kao, R.S. Juang, Euromembrane 2004, Session 5 (S 05 p 06), Hamburg, Germany (28 september-01october, 2004).
- [126] K. Sato, M. Tokeshi, T. Sawada, T. Kitamori, Anal. Sci. 16 (2000) 455.
- [127] M. Tokeshi, T. Minagawa, T. Kitamori, Anal.Chem. 72 (2000)1711.
- [128] M. Tokeshi, T. Minagawa, T. Kitamori, J Chromatogr.A. 894 (2000) 19.
- [129] T. Minagawa, M. Tokeshi, T. Kitamori, Lab Chip, 1 (2001)72.
- [130] M. Tokeshi, T. Minagawa, K. Uchiyama, A. Hibara, K. Sato, H. Hisamoto, T. Kitamori, Anal. Chem. 74 (2002) 1565–1571.
- [131] K. Sato, A. Hibara, M. Tokeshi, H. Hisamoto, T. Kitamori, Adv. Drug. Delivery Rev. 55(2003)379.
- [132] Y.Kikutani, H. Hisamoto, M. Tokeshi, T. Kitamori, Lab Chip, 4 (2004) 328.
- [133] M. Tokeshi and T. Kitamori, Prog. Nucl. Energy. 47 (2005) 434.
- [134] T. Maruyama, H. Matsushita, J.I. Uchida , F. Kubota, , N. Kamiya, M. Goto, Anal. Chem. 76 (2004) 4495.
- [135] H .B. Kim, K. Ueno, M. Chiba, O. Kogi, N. Kitamura, Anal.sci. 16 (2000) 871.
- [136] H. Shen, Q. Fang, Z.L. Fang, lab chip, 6 (2006) 1387.
- [137] M. Surmeian, M. N. Slyadnev, H. Hisamoto, A. Hibara, K. Uchiyama, T. Kitamori, Anal. Chem. 74 (2002) 2014.
- [138] V.M. Tran, R. Blanc, J. Berthier, O. Constantin, N. Sarrut, 18 ème congrès français de mécanique, Grenoble, 27-31 aout 2007.
- [139] C. Yin, A. N. Nikoloski, M. Wang, Mineral Engineering, 45(2013) 18.
- [140] M. Darekar, N. Sen, K.K. Singh, S. Mukhopadhyay, K.T. Shenoy, S.K. Ghosh, Hydrometallurgy, 144-145 (2014) 54.
- [141] N. J. Petersen, H. Jensen, S. T. Hansen, S. T. Foss, D. Snakenborg, S. Pedersen-Bjergaard, Microfluidic Nanofluid, 9 (2010) 881.
- [142] J.G. Kralj, H. R. Sahoo, K. F. Jensen, Lab chip, 7 (2007) 256.
- [143] J. de jong, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, a review, Lab Chip, 6 (2006) 1125.
- [144] L.L. Zhang, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, Talanta, 84 (2011) 1278.
- [145] L.L. Zhang, R. W. Cattrall, M. Ashokkumar, S. D. Kolev, Talanta, 97 (2012) 382.
- [146] X. Wang, C. Saridara, S. Mitra, Anal. Chim. Acta. 543 (2005) 92.

- [147] K. Hylton, S. Mitra, *Anal. Chim. Acta.* 607 (2008) 45.
- [148] N. J. Petersen, S. T. Foss, H. Jensen, S. H. Hansen, C. Skonberg, D. Snakenborg, J. P. Kutter, S. Pedersen-Bjergaard, *Anal. Chem.* 83 (2011) 44.
- [149] M. D. R. Payan, H. Jensen, N. J. Petersen, S. H. Hansen, S. Pedersen-Bjergaard, *Anal. Chim. Acta.* 735 (2012) 46.

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE II

Matériels et Méthodes

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les moyens et les méthodes expérimentales que nous avons exploités pour mener à bien notre étude. Cela passe par une présentation des produits chimiques suivie d'une description des dispositifs expérimentaux microfluidique et conventionnel utilisés. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

II.1. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits et les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification.

II.1.1 .Transporteur

Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction: il se doit d'extraire bien (aspect thermodynamique) et vite (aspect cinétique) et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté. L'extractant choisi pour ce travail est le chlorure de trioctylmethylammonium ($\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$) commercialisé sous le nom Aliquat 336. Ses propriétés physiques sont rassemblées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Propriétés physiques de l'Aliquat 336.

Nom	Chlorure de trioctylmethylammonium
Aspect	Liquide visqueux sans couleur
Formule Moléculaire	$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$
Masse Molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	404,16
Masse Volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,884
Viscosité (Pa.s)	1500
Point d'ébullition	225°C
Point de Fusion	-20°C
Solubilité dans l'eau ($\text{g}\cdot 100\text{ ml}^{-1}$)	insoluble
Fournisseur	Aldrich

L'Aliquat 336 est un sel d'ammonium quaternaire, liquide à température ambiante, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques. Il est composé d'un cation organique associé à un ion chlorure comme le montre la figure suivante:

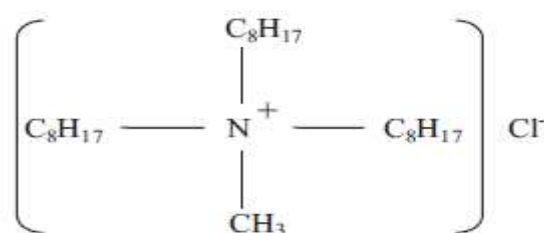


Figure II.1: Aliquat 336.

La structure d'ammonium a une charge positive permanente, ceci permet de former des sels avec les anions sur une large gamme de pH contrairement aux ions ammonium (NH_4^+) et aux cations ammonium primaires, secondaires ou tertiaires. Pour cette raison, l'aliquat 336 trouve son application dans l'environnement à partir d'un pH acide à un pH légèrement alcalin.

II.1.2. Plastifiant et solvants

✓ Plastifiant

Le 2-nitrophényl octyl éther ($C_{14}H_{21}NO_3$) est un liquide jaunâtre fourni par Fluka de masse molaire égale à $251,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sa formule chimique est représentée par la figure II.2. Il présente une très bonne hydrophobie, sa viscosité est de $12,8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et il a une température d'ébullition de l'ordre de $197\text{-}198 \text{ }^\circ\text{C}$. Le logarithme de son coefficient de lipophilie est de $5,90$ [1].

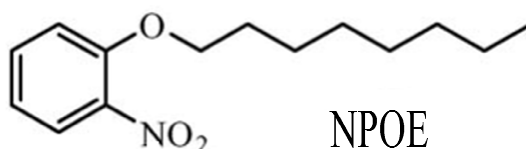


Figure II.2: Formule chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE).

Ce solvant, qui sera utilisé comme plastifiant de MPP, est l'un des solvants et des plastifiants les plus utilisés pour la conception de membranes d'affinité incorporant un complexant spécifique [2-4]. Le 2-NPOE a des avantages supplémentaires, il est non volatil, insoluble dans l'eau et présente une faible viscosité. En effet, sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 23,1$) lui permet de solubiliser aisément le transporteur et le complexe soluté-transporteur formé à l'interface phase source-membrane, ce solvant est pratiquement le meilleur pour assurer le compromis de stabilité du complexe soluté-transporteur.

✓ Solvant

Le solvant utilisé pour la préparation de la membrane polymère plastifiée est le chloroforme, ses caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.2: Propriétés du solvant organique utilisé.

Solvant	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Viscosité (mPa.s)	Densité (Kg/m^3)	T_{eb} ($^\circ\text{C}$)	Solubilité dans l'eau (g/L^{-1})	Constante diélectrique (ϵ)	Fournisseur
Chloroforme	CHCl_3	119,37	0,58	1480	61,1	insoluble	4,8	Carlo Erba

II.1.3. Support polymère (Triacétate de cellulose (TAC))

Le triacétate de cellulose (TAC) a été utilisé comme polymère de base pour la préparation de la membrane MPP. C'est un polymère polaire avec des groupements hydroxyle et acétyle qui sont capables de former des liaisons hydrogène fortement orienté et il est souvent très cristallin. Il constitue le support polymérique le plus utilisé dans l'élaboration des MPP grâce à la facilité de sa mise en œuvre et les bonnes propriétés chimique et mécanique qu'il confère à ces dernières. Le TAC utilisé dans cette étude est un produit de Fluka présentant une solubilité de 0,1 g dans 10 ml de chloroforme.

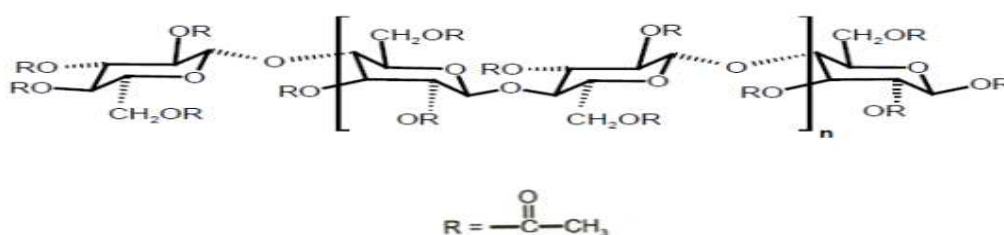


Figure II.3: Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).

II.1.4. Composés inorganiques

Le tableau suivant résume l'origine et le degré de pureté des produits chimiques ainsi que certaines de leurs caractéristiques, utilisés dans l'étude d'extraction et de transport des ions à travers les dispositifs microfluidiques.

Tableau II.3: Liste des composés inorganiques utilisés.

Composé	Masse molaire (g/mole)	Pureté (%)	Fournisseur
Chlorure de cadmium (CdCl ₂)	183,32	99,99	Aldrich
Chlorure de sodium (NaCl)	58,44	99	Prolabo
Acide perchlorique (HClO ₄)	100,46	60	Riedel-de Hæn

II.1.5. Elaboration des membranes MPP et MLS

Dans le but d'étudier le transport facilité de l'ion cadmium dans une cellule microfluidique à travers les membranes d'affinité en incorporant un complexant spécifique, les membranes ont été élaborées.

II.1.5.a. Elaboration de la membrane polymère plastifiée (MPP)

La membrane MPP a été préparée selon la même procédure décrite par Sugiura et al [5]. Pour élaborer une MPP mécaniquement stable, une masse de 0,2 g de TAC a été dissoute dans 20 ml de chloroforme par agitation magnétique pendant 5 heures. Ensuite on ajoute sous agitation magnétique une quantité adéquate d'un plastifiant et d'un complexant spécifique (Aliquat 336) à la solution de TAC dans le chloroforme pendant 3 heures. La solution obtenue est ensuite versée dans une boîte de Pétri en verre de 9 cm de diamètre. Elle est déposée sur un support de telle façon à ce qu'elle soit parfaitement horizontale et couverte partiellement afin de permettre au chloroforme de s'évaporer lentement à température ambiante pendant au moins 24 heures à 25°C. La membrane obtenue à la surface de la boîte de Pétri est enlevée délicatement après ajout d'une goutte d'eau en s'aidant d'un cutter et d'une pince à membrane. Ce film peut alors être placé dans la cellule microfluidique afin d'étudier le transport du cadmium à travers la membrane.

Les propriétés requises pour la membrane polymère plastifiée:

Le choix du type de la membrane dépend d'un grand nombre de paramètres, elle doit :

- être insoluble dans l'eau, afin d'éviter la perte de membrane dans la phase aqueuse,
- avoir une bonne stabilité et résistance chimique,
- avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière,
- n'être ni toxique, ni inflammable.

II.1.5.b Elaboration de la membrane liquide supportée (MLS)

La membrane liquide supportée a été préparée par immersion du support commercial dans une solution organique contenant l'Aliquat 336 comme agent complexant sélectif dissous dans le solvant NPOE. Le support utilisé est un film polypropylène de type Celgard 2500 possédant une porosité de 45 %, un diamètre effectif de pores de 0,075 μm et une épaisseur de $25 \pm 2,5 \mu\text{m}$. Les pores sont imbibés par la phase organique pendant une durée de 16h.

Avantage et application des membranes MPP

Les membranes MPP ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, elles ont montré une bonne efficacité, stabilité et une longue durée de vie par rapport aux membranes MLS. Citons, en particulier, le transport de platine en milieu chlorure à travers

les deux types de membranes MPP et MLS contenant l'Aliquat 336 comme extractant [6]. Les résultats montrent que les MPP représentent une meilleure sélectivité pour le platine que celle obtenue par les MLS. Ainsi, Kim et ses collaborateurs [3,7] ont rapporté plusieurs travaux relatifs au transport des métaux par les membranes polymères plastifiées (MPP) et comparé les résultats avec ceux obtenus par la membrane liquide supportée (MLS), ils ont constaté que les MPP présentent des coefficients de diffusion élevés et assurent un transport très rapide comparativement aux membranes MLS dans des conditions d'extraction similaires.

L'étude de la stabilité de la membrane MPP et MLS dans les mêmes conditions expérimentales a été réalisée par de nombreux auteurs [3, 7-8]. Ils n'ont signalé aucune diminution du flux ou perte de masse dans le cas des MPP pendant 15 [3,7] et 30 jours de transport [8], alors que les fuites de matière organique dans les MLS a été rapportée après seulement 48 heures [3,7] et 7 jours de transport [8]. Ce qui montre que les MPP présentent une meilleure stabilité à long terme et une bonne durabilité que les MLS.

II.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Plusieurs systèmes microfluidiques sont actuellement développés pour réaliser l'extraction liquide-liquide et la récupération des métaux par membranes d'affinité. Dans ce paragraphe nous présentons deux types de dispositifs à microcanaux que nous avons conçus et utilisés pour l'extraction et le transport membranaire du cadmium. Le premier est en polydiméthylsiloxane (PDMS) en forme d'un double Y qui est appliqué à l'extraction liquide du cadmium et le second type de dispositif est une cellule à microcanal en serpent à base de téflon destinée à extraire le cadmium par une membrane polymère plastifiée.

II.2.1. Cellule d'extraction microfluidique en forme d'un double Y

II.2.1.a. Description du montage de la cellule en double Y sur son support

Le montage expérimental est illustré sur la figure II.4. Le dispositif microfluidique est composé d'un pousse seringue et d'une micropuce (dans laquelle sont gravés les microcanaux). Les fluides utilisés sont stockés dans des seringues (volume 20 mL pour les phases aqueuses) montées sur des pousse seringues (KD Scientific 200). L'injection se fait au travers de tubes en Tygon de diamètre différent. Ces tubes sont connectés aux seringues par l'intermédiaire d'aiguilles et insérés directement dans les trous percés à cet effet dans

le PDMS de la puce microfluidique (cellule en double Y). L'ensemble est placé sur la plateforme relié à un potentiostat.



Figure II.4: Photographie de l'ensemble du dispositif comprenant la cellule microfluidique, le pousse seringue et les seringues.

II.2.1.b. Description de la cellule en forme d'un double Y

Les puces microfluidiques en PDMS sont plus simple à produire que les puces en verre, elles ne nécessitent pas de produits d'une grande toxicité. La cellule microfluidique utilisée dans les expériences de l'extraction liquide possède la forme d'un double Y, représentée par les figures II.5 et II.6.

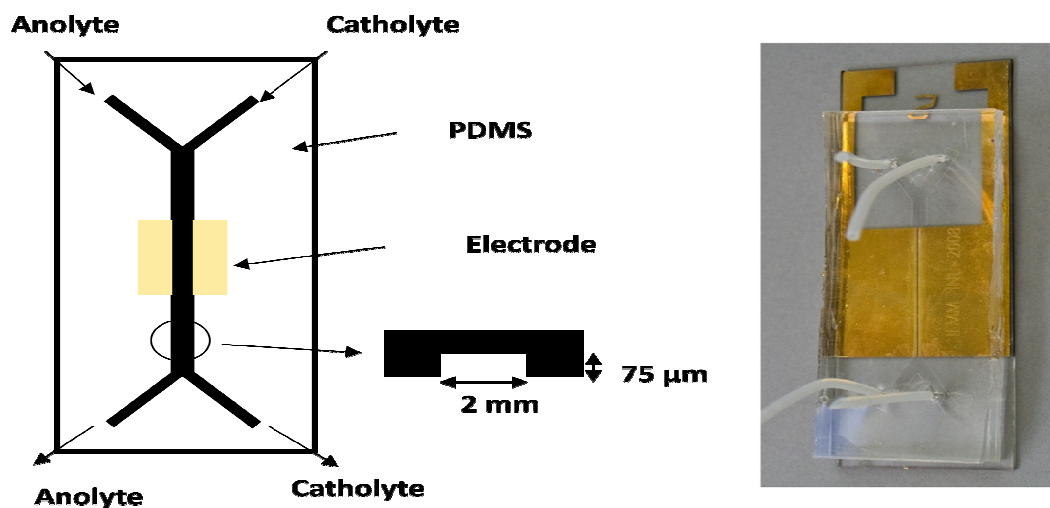


Figure II.5: Schéma représentatif d'une cellule microfluidique en PDMS (à gauche) photo d'un microcanal en double Y (à droite).

La cellule en PDMS utilisée pour cette étude à une section rectangulaire de 2mm de la largeur et 75 μ m de profondeur. Elle possède deux voies d'entrées et deux voies de sorties, elle est placée juste au-dessus de l'électrode de travail (WE) qui est constitué d'or pour le passage du courant électrique.

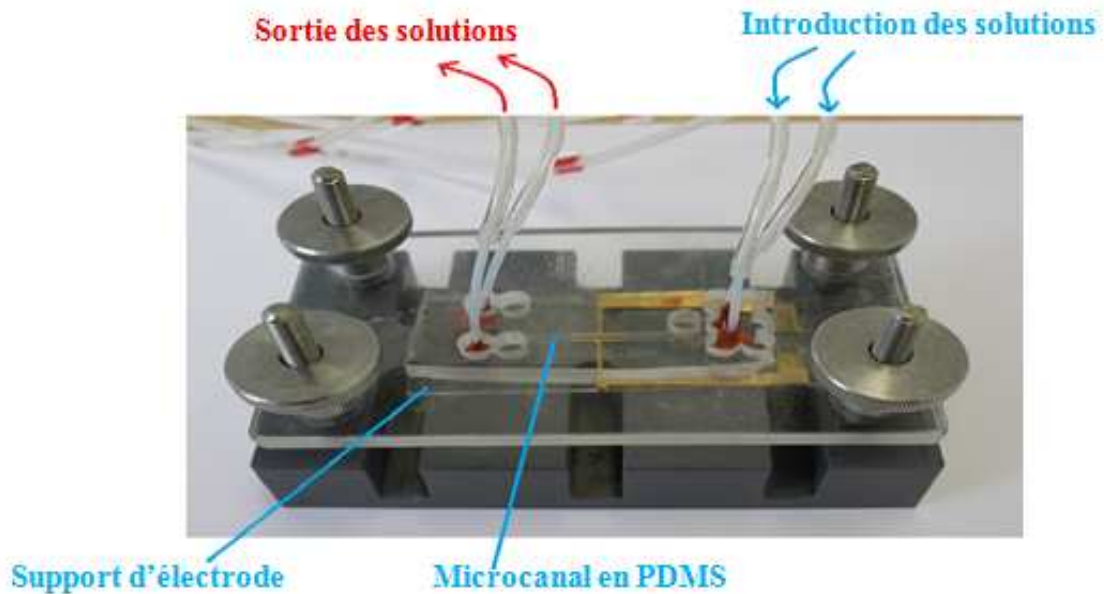


Figure II.6: Cellule microfluidique en double Y sur son support.

➤ *Fabrication du microcanal*

Le microcanal utilisé dans cette étude a été réalisé à l'Institut Nanotechnologie de Lyon. La cellule est formée par une plaquette de silicium, sur laquelle un film photorésistant exposé aux rayons ultraviolets a été déposé (figure II.7).

Un masque est déposé afin de laisser à l'exposition lumineuse uniquement une bande qui servira à construire le canal de la cellule et la partie non exposée aux rayonnements est éliminée par dissolution. L'élastomère, le polydiméthylsiloxane (PDMS) est ensuite coulé sur le support puis polymérisé. Après démoulage, la cellule présente un canal de dimension microfluidique qui est collée sur une plaque de verre par simple pressage. Ces cellules ont été appliquées dans des dispositifs électrochimiques. A cet effet, la plaque de verre qui reçoit la cellule en PDMS est modifiée par un dépôt d'or dessiné pour permettre le contact entre le fluide du canal et les électrodes ainsi réalisées.

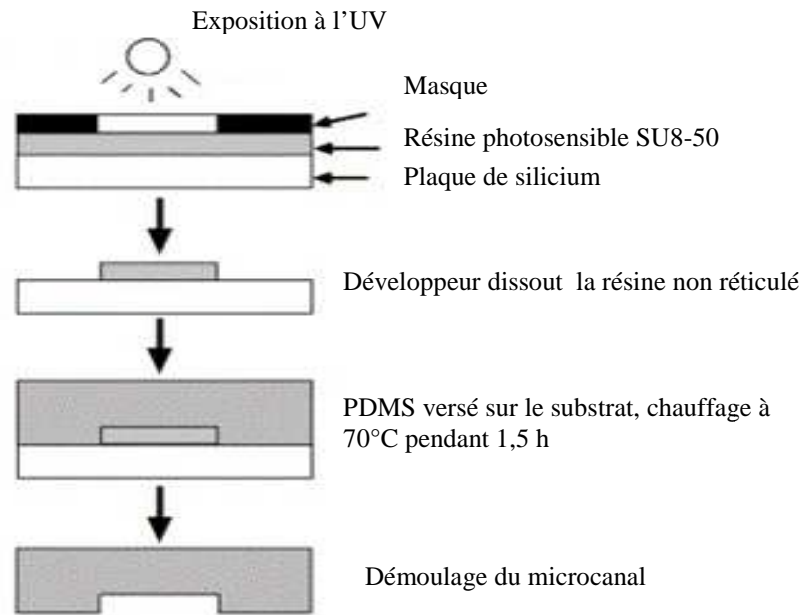


Figure II.7: Les étapes de la photolithographie douce pour réaliser un microcanal.

➤ *Le PolyDiMethylSiloxane (PDMS)*

Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est un polymère organique siliconé de la famille des organosiloxanes dont la structure générale est représentée sur la figure II.8. Il est composé de liaisons Si-C et Si-O. Le PDMS est viscoélastique, on peut le trouver sous forme de liquide visqueux et quand le nombre de motifs $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$ est élevé on le trouve sous la forme d'un solide élastique.

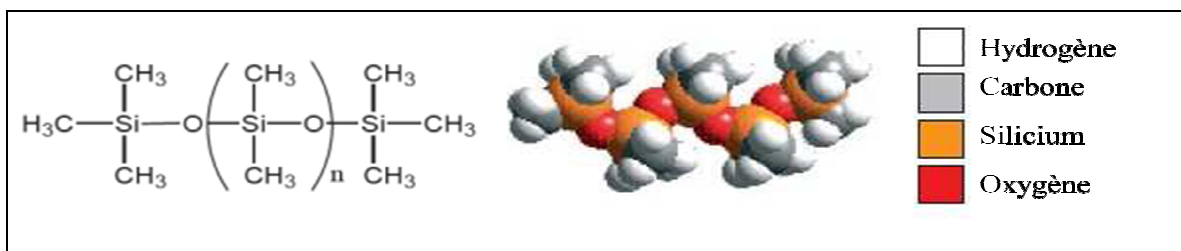


Figure II.8: Schéma représentant la structure chimique du polydiméthylsiloxane.

Le PDMS présente un nombre de propriétés physico-chimiques qui le rendent intéressant pour certaines applications.

- C'est un excellent matériau pour la fabrication de prototypes microfluidiques en raison de son faible coût et de sa mise en œuvre facile [9-11].

- Optiquement transparent [12] jusqu'à 280 nm et peut donc être utilisé pour un grand nombre d'appareils de détection comme la spectroscopie UV ou encore la fluorescence.
- Biocompatibilité [13] et flexibilité [14].
- Réversibilité déformable et isolant thermique et électrique.
- Possède de très bonnes résistances aux agressions chimiques ou mécaniques.

Le PDMS possède également certains défauts, notamment au niveau de la résistance chimique. Il est incompatible chimiquement avec de nombreux solvants organiques tels que le chloroforme ou l'acétone, ce matériau se déforme ce qui peut affecter la géométrie des canaux donc son utilisation est essentiellement limitée aux solutions aqueuses.

II.2.1.c. Actionnement des fluides en microfluidique

Choix des fluides

Le choix du solvant d'extraction fait l'objet d'un compromis selon des considérations d'ordre thermodynamique, cinétique et économique. Dans le cas de l'extraction liquide dans une cellule microfluidique en double Y, les critères importants sont:

- Compatibilité chimique avec l'ensemble des matériaux du montage utilisé (tuyaux, cellule ...).
- Faible coût et sécurité de manipulation (toxicité)
- Viscosité.

Le système microfluidique se compose de canaux permettant le passage de liquides. Cependant, les liquides ne peuvent circuler dans ces canaux qu'à la condition d'être injectés dans le système microfluidique à l'aide d'un système de poussée du fluide. Dans ce travail, nous avons été amenés à choisir le pousse seringue.

Pousse seringues

Le pousse seringue utilisé dans notre étude est le modèle KDS 200 de la société KD Scientific, il peut délivrer des débits avec une précision de 0,1 $\mu\text{L}/\text{min}$. Il fonctionne avec deux seringues de même volume mises en parallèles de 10 μL à 140ml chacune. Le clavier tout numérique facilite la saisie des paramètres de diamètre de seringue et de débit. Les seringues sont faciles à mettre en place et parfaitement maintenues dans les deux sens, en remplissage comme en refoulement, de contenance de quelques microlitres à plusieurs

centaines de millilitres. La vitesse de déplacement du piston de la seringue peut varier selon une programmation définie par l'utilisateur. La connexion seringue/fluide se fait grâce à une petite aiguille insérée dans une canalisation en PDMS.

Seringue

Les solutions sont introduites dans le système microfluidique, par un système d'injection formé de deux seringues (pousse seringue KDS 200) dotées d'aiguilles.

Les seringues peuvent avoir différents diamètres, pour cela l'injecteur doit être calibré, c'est-à-dire introduire la valeur du diamètre à chaque volume choisi. Le débit final est mesuré et le diamètre adapté afin que la valeur introduite dans le pousse seringue corresponde au débit effectivement mesuré. Les résultats sont affichés dans le tableau II.4:

Tableau II.4: Diamètre calibré pour différents volumes de seringues

Volumes des seringues	Diamètre convenable
10 ml	10.16 mm
20 ml	20.00 mm
50 ml	29.00 mm

II.2.2. Cellule microfluidique en serpentín utilisée pour le transport membranaire

II.2.2.a. Description du montage de la cellule en serpentín sur son support

Le montage du système microfluidique utilisé au cours de ce travail de thèse est composé de nombreux éléments: pompe péristaltique, cellule microfluidique en serpentín, plaques d'agitation et béchers. La vue d'ensemble du montage est schématisée sur la Figure II.9.

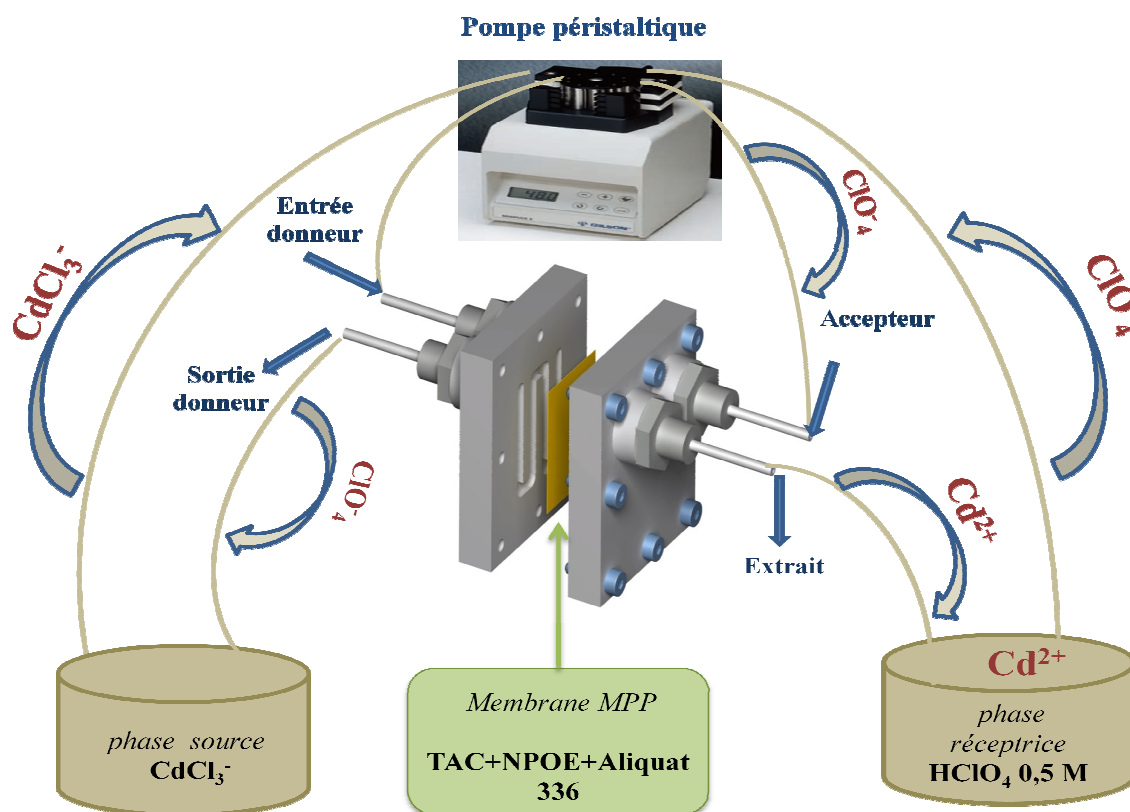


Figure II.9: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'étude du transport microfluidique du cadmium.

II.2.2. b. Description de la cellule en serpentín

Il a été mis au point à l'Institut Européen des Membranes (IEM) un prototype de cellule microfluidique comme le montre la figure II.10. C'est une cellule constituée de deux compartiments symétriques rectangulaires (identiques) en téflon, avec un canal gravé sur chacun des éléments. Ce module est composé de deux entrées (une pour la phase source et l'autre pour la phase réceptrice) et deux sorties, les deux phases aqueuses ne sont pas en contact. La membrane est placée entre les deux blocs en téflon et présente, dans cette position, une surface de contact active égale à la surface des microcanaux pour les deux solutions aqueuses des phases source et réceptrice. La membrane est maintenue entre les microcanaux des deux blocs de manière étanche par un système de vis de serrage. Les entrées et les sorties des deux compartiments sont reliées par des tuyaux souples en tygon.

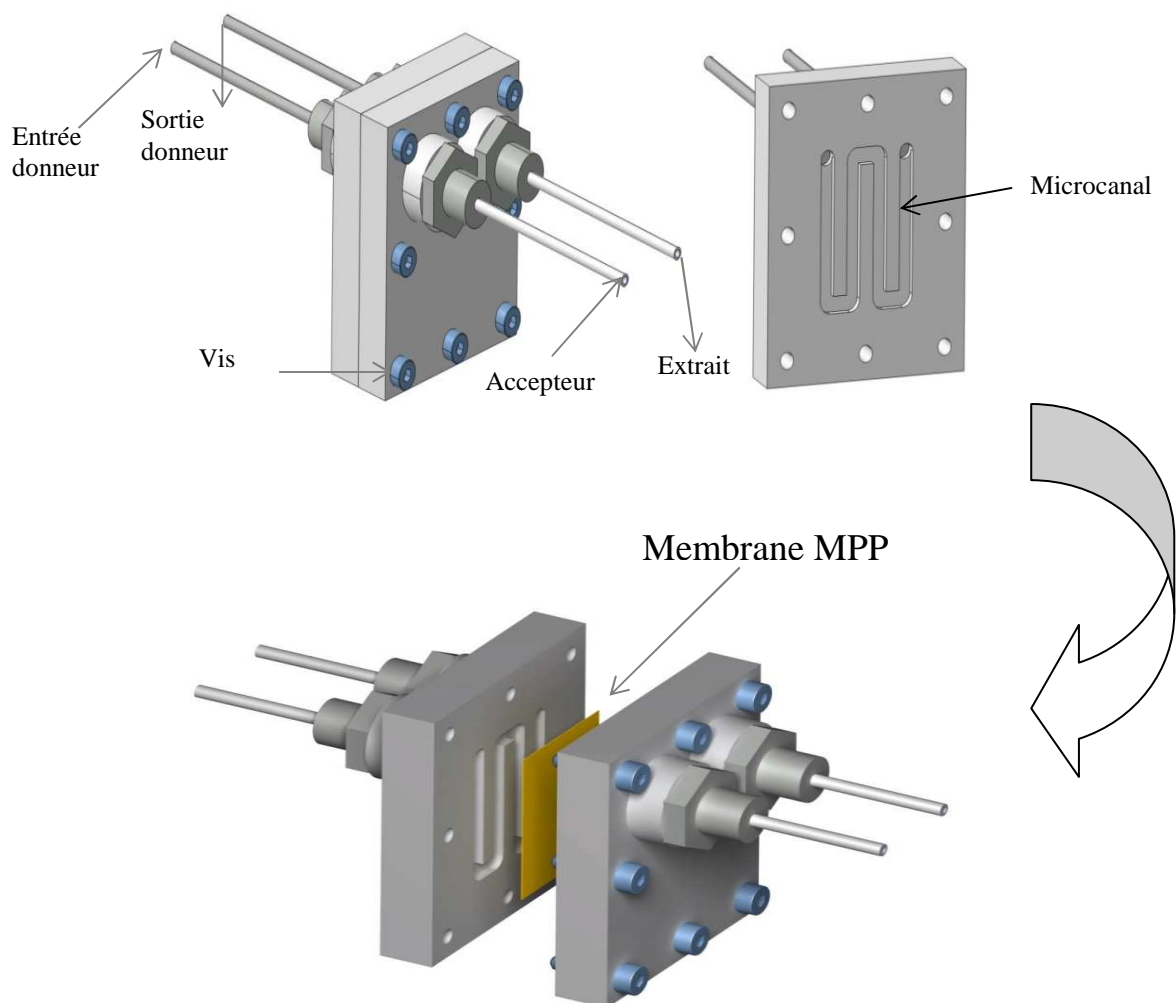


Figure II.10 : Représentation schématique de la cellule microfluidique

Les solutions des phases d'alimentation et réceptrice sont placées dans des béciers obturés. La circulation, en circuit fermé, de chacune des deux solutions dans les microcanaux est assurée par une pompe péristaltique Gilson à vitesse variable équipée d'une tête, d'un contrôleur de vitesse et de tuyaux en Tygon de diamètre interne variant de 0,76 à 1,33 mm. La composition des deux phases est la suivante:

- La phase source est une solution aqueuse de chlorure de cadmium CdCl_2 à 10^{-1} mM en présence de NaCl de concentration variable (0 à 2M) et de pH égal à 5,5.
- La phase réceptrice est, soit une solution aqueuse d'acide perchlorique (HClO_4) de concentration variable de 0.1 à 2M, soit de HCl 0,5M, soit de HNO_3 0,5M ou de H_2O .

Les prélèvements des deux solutions source et réceptrice sont effectués à des intervalles de temps réguliers et la quantité de cadmium (II) est dosée par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

La concentration du Cd (II) est déterminée dans les deux phases, en utilisant les relations suivantes :

$$[\text{Cd}^{2+}]_S = \frac{C_{0 \text{ source}} - C_{t \text{ source}}}{C_{0 \text{ source}}} \quad (1)$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_R = \frac{C_{t \text{ Réceptrice}}}{C_{0 \text{ source}}} = \text{facteur d'enrichissement (FE)} \quad (2)$$

Où C_0 est la concentration initiale du Cd (II) dans la phase d'alimentation, $C_{t \text{ source}}$ et $C_{t \text{ réceptrice}}$ représentent, respectivement, les concentrations du Cd (II) dans les phases source et réceptrice à l'instant t .

➤ *Comparaison de la géométrie des deux cellules microfluidiques*

Afin d'évaluer l'effet de la géométrie des microcanaux en serpentin, deux cellules microfluidiques ont été utilisées et dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau II.5:

Tableau II.5: Dispositifs microfluidiques pour différentes dimensions du microcanal.

	Largeur (mm)	Longueur totale (mm)	Profondeur (mm)	Surface (cm ²)	Volume (μl)
Première cellule	1	164	1	1.64	164
Deuxième cellule	2	77	1	1.54	154

II.2.2.c. Pompe péristaltique

Dans ce travail une pompe péristaltique de marque Gilson (Minipuls 3) à vitesse variable a été utilisée pour recycler en permanence les phases aqueuses (source et réceptrice). Les débits délivrés par cette dernière dépendent du diamètre interne du tuyau utilisé et de la vitesse de rotation de la pompe qui est sélectionnée par les touches + et -. Cette valeur entre 0 et 48 correspond à la vitesse du mouvement du moteur. Pour pouvoir corréler cette vitesse au débit résultant avec le tuyau utilisé, il faut procéder à une calibration qui consiste à pomper le liquide à une vitesse donnée pendant une période de temps déterminée. Ensuite, le poids ou le volume de la substance transférée est mesuré. Avec cette information on peut facilement déterminer la vitesse de rotation qui correspond au débit désiré.

Etalonnage des pompes

Pour estimer le pourcentage d'erreur sur les débits volumiques réels, il est indispensable d'étalonner la pompe ainsi que le pousse seringue. Le procédé reste identique pour les deux organes de mise en mouvement des liquides. Il s'agit de faire circuler de l'eau déminéralisée à température donnée, de recueillir la masse d'eau dans un bêcher taré et de mesurer la masse finale en un temps donné. La mesure est répétée pour couvrir l'ensemble des débits volumiques utilisés pour les expériences.

Tubes pour pompe péristaltique

La seule partie en contact avec le fluide dans une pompe péristaltique est le tube, la pompe fonctionnant par pincement de celui-ci par les rouleaux ou sabots.

Des tuyaux souples en Tygon de diamètre interne égal à 0,76; 1,01 et 1,33 mm sont utilisés. Le Tygon est compatible avec les produits chimiques utilisés lors de l'étude.

II.2.3. Cellule de transport classique (conventionnelle)

Ce type de cellule est utilisé pour comparer l'efficacité d'extraction du cadmium à travers la membrane à celle obtenue par la technique microfluidique. Cette cellule en téflon est schématiquement représentée sur la figure II.11.

Elle comporte deux compartiments avec une capacité maximale de 50 cm³ chacun, l'un pour recevoir la solution d'alimentation et l'autre la solution réceptrice. Ces deux réservoirs ont sur leur face de contact une ouverture circulaire de 1cm de rayon où la membrane de surface de contact de 3,14 cm² est placée entre ces deux compartiments.

Les deux réservoirs source et receveur sont couverts avec du papier enduit de paraffine pour éviter l'évaporation. Le transport est effectué à une température de 25°C.

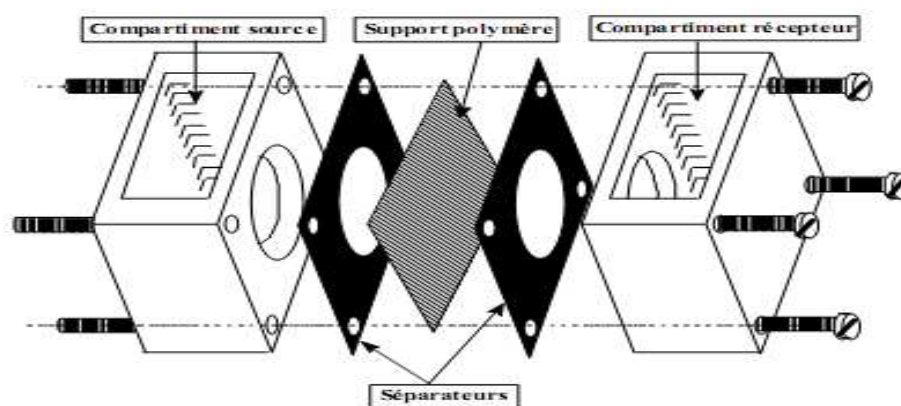


Figure II.11: Schéma de la cellule de transport conventionnelle.

II.2.4. Potentiostat

Le potentiostat utilisé (AUTOLAB PGSTAT 128) permet d'imposer une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail (WE) et l'électrode de référence (RE) et de mesurer simultanément le courant électrique parcourant le circuit. Il mesure le courant traversant la contre électrode (CE) et l'électrode de travail (WE). Pour cela, le montage utilisé est un montage électrochimique classique à trois électrodes: une électrode de travail, une électrode de référence (Ag/AgCl) et une contre-électrode.

II.3. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATION

Les différentes techniques analytiques mises en œuvre pour cette étude nous ont permis de caractériser les propriétés physico-chimiques de la membrane, plus spécifiquement, la structure et la morphologie ainsi que l'analyse quantitative des ions métalliques.

II.3.1. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Les ions métalliques étudiés ont été dosés par la spectrométrie d'absorption atomique qui est une technique permettant leur dosage à des concentrations de l'ordre du ppm (0,5 à 30 ppm). L'analyse des métaux dans les différents compartiments a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de type **SPECTRAA 220FS (VARIAN)**.

Principe :

Une source de rayonnement discrète émet des radiations dont la longueur d'onde correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité des atomes de l'échantillon à analyser. Par ailleurs, l'échantillon est atomisé soit par une flamme ou un four en graphite, le rayonnement passe ainsi au travers de l'atomiseur et est en partie absorbé. Par contre le rayonnement émergent (non absorbé) passe par un monochromateur jusqu'à un photodétecteur et un système de réduction des données. L'absorption est ensuite mesurée et celle-ci est une fonction linéaire de la concentration de l'analyte.

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition (figure II.12).

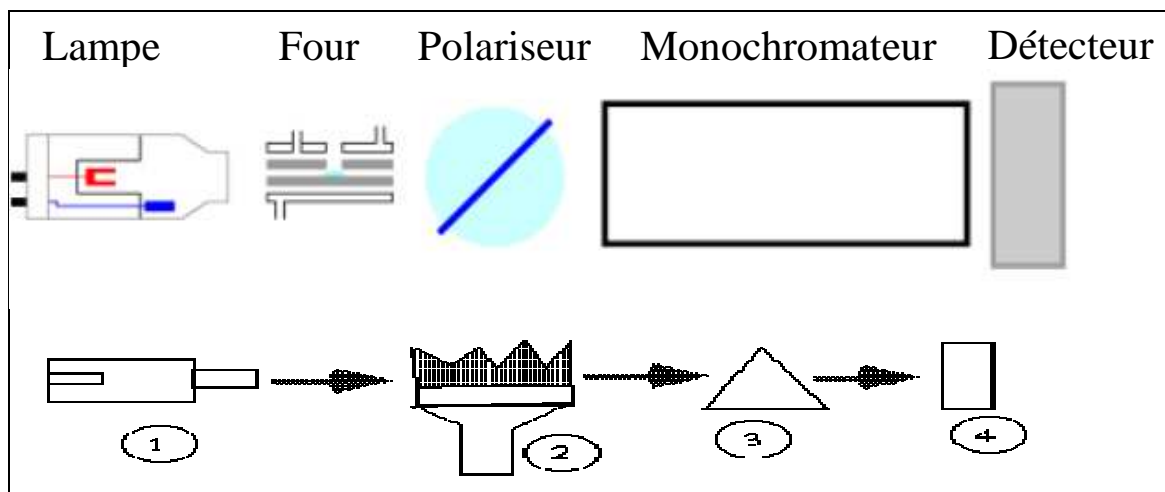


Figure II.12: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique

Pour doser chaque élément, on doit se rapporter aux conditions spectrales de dosage des métaux, qui sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau II.6 : Conditions standards d'analyse des ions en spectrophotométrie d'absorption et d'émission() atomique.*

Eléments		Domaine de linéarité [$\mu\text{g/ml}$]	Longueur d'onde [nm]
Cadmium	Cd	0,01-1,2	228,8
Zinc	Zn	0,01 – 02,0	213,9
Plomb	Pb	3-30	217
Potassium	K(*)	0,03-2	766,5

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui exploite les interactions électrons-matière pour produire des images 2D ou 3D avec une résolution nanométrique de la surface d'échantillon. La microscopie utilisée dans ce travail est de type **HITACHI – 4500 S**.

L'analyse d'un matériau par le MEB consiste à balayer sa surface avec un faisceau d'électrons ayant une tension d'accélération de quelques KV. Le matériau bombardé émet des électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence (figure II.13). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

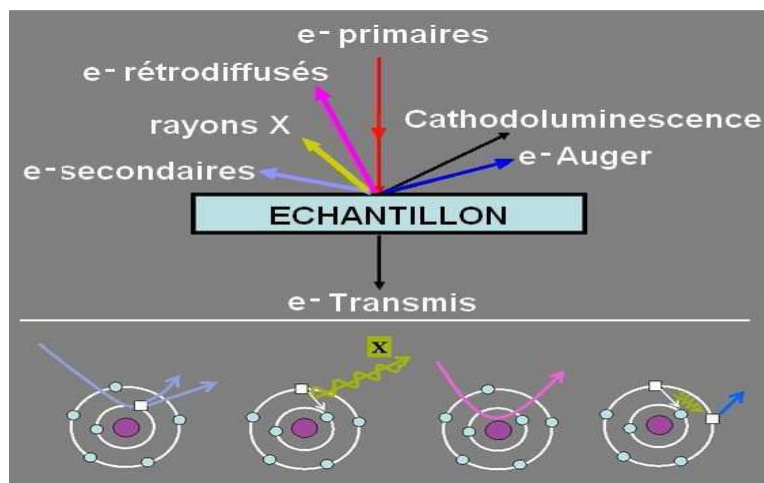


Figure II.13: Ensemble de radiations émises lors de l'interaction faisceau et l'échantillon.

II.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'appareillage utilisé est une **ATG 2950 de marque TA-instruments** qui peut travailler de la température ambiante jusqu'à 1000°C sous air ou sous atmosphère inerte (azote) avec une vitesse de montée en température de 10°C. min⁻¹. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.

II.3.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'Analyse Calorimétrique Différentielle ACD (Differential Scanning Calorimetry : DSC) est une technique d'analyse thermique particulièrement adaptée aux matériaux polymères et plastiques. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet d'étudier les transitions de phase d'un échantillon (fusion, transition vitreuse, cristallisation, enthalpie ΔH , taux de réticulation et la capacité calorifique C_p) [15-16].

L'appareil de mesure de cette seconde analyse thermique est un **DSC Q 20** commercialisé par TA instrument. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four à une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹ et en employant une faible masse d'échantillon comprise entre 1 et 5 mg.

II.3.5. Spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier (IRTF Nexus)

La spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier (ou FTIR: Fourier Transform Infra Red spectroscopy) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la nature de liaison chimique d'un matériau. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. En pratique, un faisceau de radiations électromagnétiques est envoyé sur l'échantillon analysé. Ces radiations ont des fréquences dans le domaine de l'infrarouge moyen, comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} (les longueurs d'onde varient donc entre 2,5 et 25 μm); elles sont ainsi absorbées par les molécules quand elles excitent de manière résonante les vibrations moléculaires.

Les spectres IRTF ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier Nexus muni d'un système ATR (Attenuated Total Reflection) de marque *Thermo-Fisher*. Les échantillons sont placés sur un cristal comportant une cellule carrée. Une vis réglable en hauteur permet de maintenir l'échantillon contre la cellule de mesure. Une mesure à blanc de l'air est effectuée avant chaque analyse et une dizaine de scans est réalisée de 4000 à 400 cm^{-1} pour chaque spectre IRTF.

II.3.6. Diffraction des rayons X

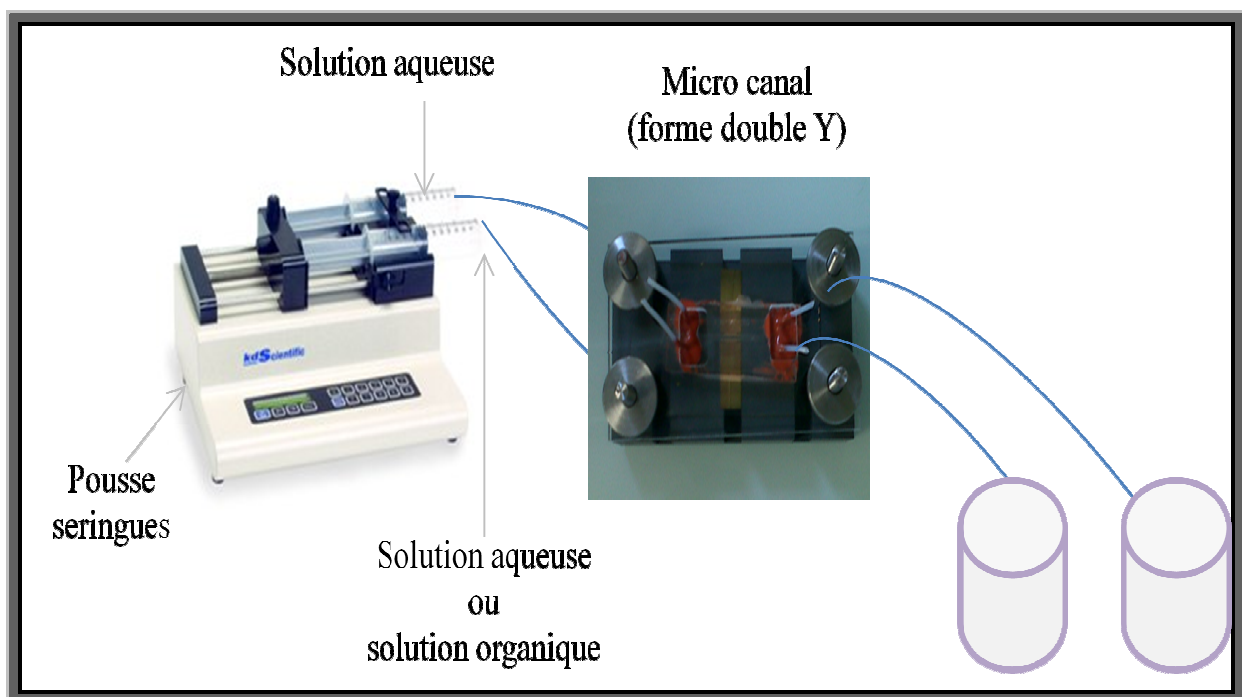
Cette méthode d'analyse permet de déterminer la structure cristallographique des composés étudiés. Elle consiste à irradier un matériau avec un faisceau de rayon X et à détecter l'angle auquel le faisceau est diffracté (angle de diffraction) et le diffractogramme correspondant à cet échantillon est enregistré. Les analyses sont réalisées avec un diffractomètre de type **Philips PW 1729**.

-
- [1] O. Dinten, U.E. Spichiger, N. Chaniotakis, P. Gehrig, B. Rusterholz, W.E. Morf, W. Simon, *Anal. Chem.* 63(1991) 596.
- [2] O.Arous, H.Kerdjoudj, P. Seta, *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 177.
- [3] J.S. Kim, S.K. Kim, J.W. Ko, E.T. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, S.G. Kwon, E.H. Lee, *Talanta*, 52 (2000) 1143.
- [4] J.D.Lamb and A.Y.Nazarenko, *J. Membr. Sci.* 134 (1997) 255.
- [5] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, *Sep. Sci. Technol.* 22 (1987) 2263.
- [6] C.Fontas, R.Tayeb, S.Tingry, M.Hidalgo, P.Seta, *J.Membr.Sci.* 263 (2005)96.
- [7] J.S. Kim, S.K. Kim, M.H. Cho, S.H. Lee, J.Y. Kim, S.-G. Kwon, E.H. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 22 (10) (2001) 1076.
- [8] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, *J. Membr. Sci.* 249 (1/2) (2005) 143.
- [9] A. Mata, A.J. Fleischman, S. Roy, *Biomedical Microdevices*, 7(4) (2005) 281.
- [10] J.C. McDonald, *Electrophoresis*, 21 (2000) 27.
- [11] A.C.M. Kuo, Oxford University Press, Inc (1999) 411.
- [12] M.C. Belanger and Y. Marois, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 58(5) (2001) 467.
- [13] J.C. Lotters, W. Olthuis, P.H. Veltink et P. Bergveld, *J. Micromech. Microeng.* 7(3) (1997) 145.
- [14] E. Thordarson, S. Palmarsdottir, L. Mathiasson, J. A. Jonsson, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2559.
- [15] G. W.H. Höhne, W. F. Hemminger, H.J. Flammersheim, Springer, 2003.
- [16] V. A. Bershtein and V. M. Egorov, *Technology*, Ellis Horwood, 1994.

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : EXPERIENCES D'ELECTRO EXTRACTION DU Cd DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN FORME Y

L'objectif de cette partie est de déterminer le débit minimal et le champ électrique qu'il faut appliquer afin de contrôler la diffusion et la séparation sélective d'espèces ioniques dans les canaux de la cellule microfluidique en double Y associée à un dispositif d'électrode pour assurer l'électromigration.



III. EXPERIENCES D'ELECTRO EXTRACTION DU Cd DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN FORME D'UN DOUBLE Y

III.1. Introduction

La demande croissante en divers produits de consommation et la nécessité de miniaturiser les techniques de fabrication ont permis l'émergence de la microfluidique qui est une nouvelle discipline basée sur le déplacement et la manipulation des fluides à l'échelle micrométrique. L'intérêt de la microfluidique réside dans la manipulation de faibles volumes, de quantités réduites de réactifs et un rapport surface/volume plus élevé, ce qui permet de réaliser des extractions et des séparations d'espèces ioniques en chimie plus efficaces que celles des méthodes macroscopique habituelles. Dans ce contexte, nous avons étudié l'électro extraction sélective des ions Cd^{2+} dans une cellule microfluidique en utilisant les propriétés des écoulements à petite échelle en appliquant un champ électrique.

III.2. Expériences d'extraction en microfluidique

La cellule microfluidique en forme d'un double Y utilisée dans cette première partie du travail permet la circulation des deux fluides dans le canal sans qu'il y ait mélange de ces derniers. Comme la plupart des solutions ioniques des sels NaNO_3 , KCl , NaCl et CdCl_2 utilisées sont transparentes (incolores) et afin de visualiser que les deux solutions (fluides) circulent parallèlement dans le canal de la cellule sans se mélanger, nous avons réalisé les expériences en introduisant un indicateur coloré dans une des deux solutions.

Le but de cette étude est la détermination de la valeur du débit minimal et le champ électrique qu'il faut appliquer afin de contrôler la diffusion et la séparation d'espèces ioniques dans une cellule microfluidique. La cellule microfluidique utilisée est constituée d'un canal possédant une forme d'un double Y qui permet la circulation de deux fluides.

Les expériences ont été réalisées en contrôlant le débit des deux fluides dans le canal de la cellule microfluidique à l'aide d'un pousse seringue. Lors de l'injection, les fluides sont contenus dans des seringues en plastiques dont les volumes varient de 10 à 25 mL selon la gamme de débits. Les aiguilles s'insèrent parfaitement dans les tubes en tygon de diamètre intérieur de 1,14 mm. Le pousse seringue impose un débit volumique donné grâce à l'ajustement approprié de la force appliquée sur la seringue.

La figure III.1 illustre le schéma de la circulation des solutions dans la cellule microfluidique.

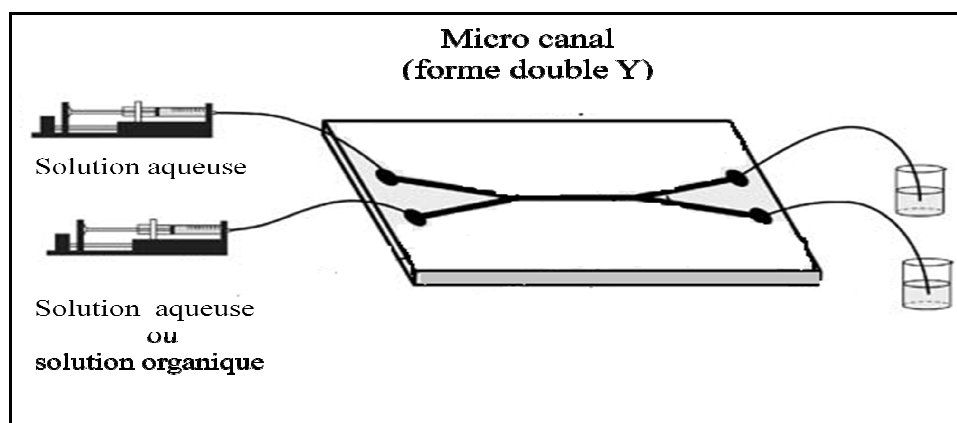


Figure III.1: Schéma de la puce en double Y pour les microécoulements liquide.

III.3. Choix de l'indicateur coloré

Comme les solutions ioniques des sels étudiés sont transparentes, un indicateur coloré a été utilisé afin de mettre en évidence le mélange ou la séparation des deux solutions circulant parallèlement dans le microcanal.

Afin de visualiser le mode de circulation des deux solutions (mêlée ou séparée), nous avons étudié les zones de virage de quelques indicateurs colorés (tableau III.1).

D'après les résultats du tableau III.1, nous remarquons que le bleu de bromophénol est l'indicateur qui présente une différence de coloration des solutions en milieu acide et basique plus marquée que les autres indicateurs. Le bleu de bromophénol est donc l'indicateur retenu pour la suite de ce travail.

Tableau III.1: Zone de virage et variation de couleur pour certains indicateurs colorés.

Indicateur coloré	pH théorique	pH expérimental	Couleur acide	Couleur basique
Naphtol phtaléine	7.3 - 8.7	8.1	incolore	bleu clair
Bromocrésol vert	4.3	4.3	jaune	vert
Pourpre de bromocrésol	5.2 - 6.8	6.2	jaune	rouge foncée
Jaune de méthanile	1.2 - 2.3	2	violet	rouge foncée
Bleu de bromophénol	3 - 4.6	4.1	jaune	violet

III.4. Influence du débit

Le débit dans la cellule microfluidique est contrôlé par un pousse-seringue. Les figures III.2 et III.3 présentent les expériences réalisées avec les solutions de NaNO_3 à 0,1 M et le bleu de bromophénol comme indicateur coloré de pH. Selon la valeur du débit, nous observons un mélange ou non des solutions de NaNO_3 qui est mis en évidence par un changement de couleur de l'indicateur coloré.

✓ Configuration où il n'y a pas de mélange des deux solutions

La figure III.2 représente la configuration où les deux solutions de NaNO_3 de même pH égal à 13,3, l'une colorée en violet en présence de l'indicateur coloré le bleu de bromophénol, l'autre en absence de l'indicateur coloré donc incolore. Nous avons fait circuler les deux solutions dans les canaux de la cellule microfluidique en faisant varier leur débit de 10 à $400 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats ont montré que quelle que soit la valeur du débit d'écoulement, les deux solutions circulent dans le microcanal séparément sans qu'il y ait mélange.

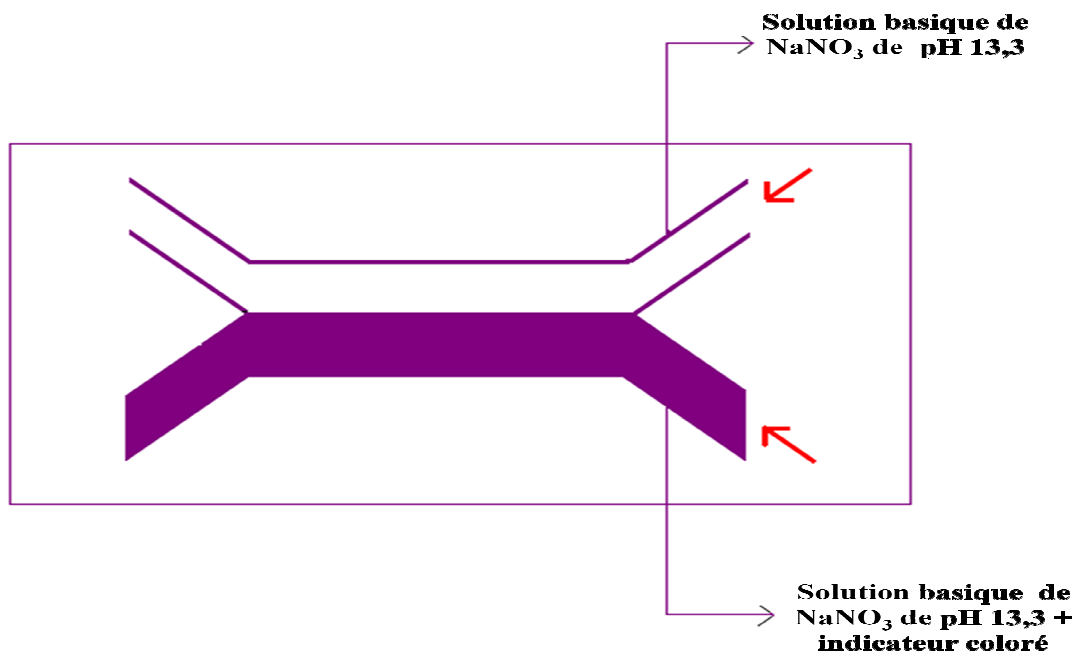


Figure III.2: Passage des deux solutions basiques de NaNO_3 à 0,1mol/l de pH 13,1 dans la cellule microfluidique.

D'autre part, l'étude de l'effet de la concentration en NaNO_3 sur le mode de circulation dans la cellule à microcanal montre que l'augmentation de la concentration de 0,1M à 1M n'affecte pas la circulation des deux solutions.

✓ Configuration où il y a mélange des solutions

La figure III.3 montre la configuration où il y a mélange des solutions, le pH des deux solutions de NaNO_3 à 0,1M introduites dans la cellule microfluidique est différent, l'une est basique avec une valeur de pH égale à 13,3 et de couleur violette en présence de l'indicateur coloré. L'autre solution de NaNO_3 à 0,1M est acide de pH égal à 2 et incolore en absence de l'indicateur coloré. Nous avons observé un changement de coloration des deux solutions, lorsque la valeur de leur débit est égale ou supérieure à $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce changement de coloration est dû à l'indicateur coloré le bleu de bromophénol qui passe du violet en milieu basique au jaune en milieu acide par diffusion de protons de la solution acide vers la solution basique ainsi que la diffusion du colorant de la solution basique vers la solution acide.

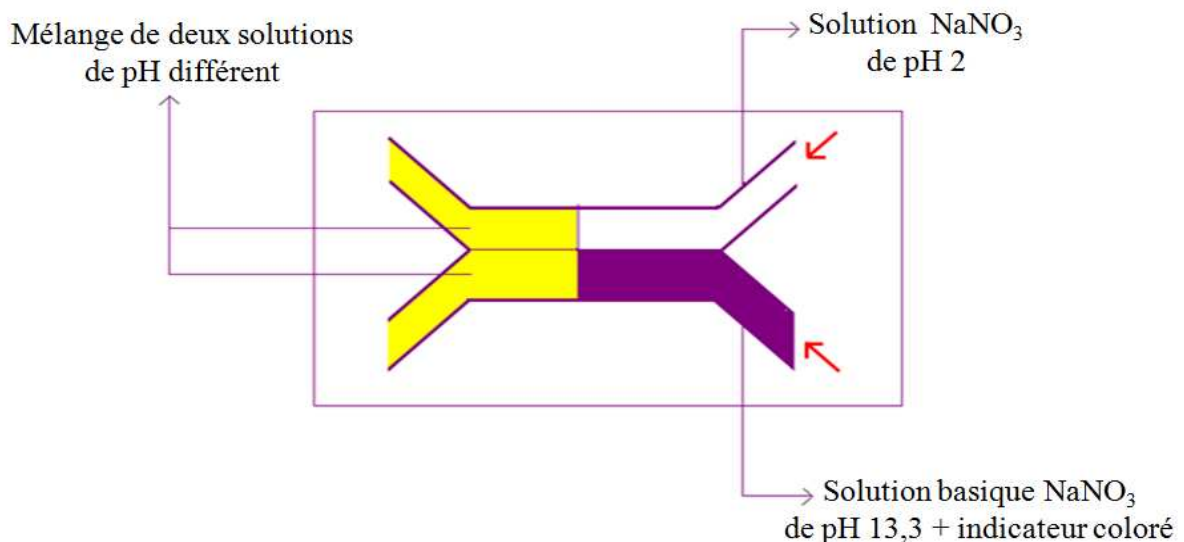


Figure III.3: Passage des deux solutions de NaNO_3 0.1M de pH différent dans la cellule microfluidique, débit = $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dans la suite du travail, nous avons fixé la valeur du débit optimal de $150 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ à appliquer pour obtenir des conditions laminaires.

III.5. Influence du débit en présence du cadmium

De manière analogue, nous avons étudié l'effet du débit sur l'écoulement de deux solutions dont l'une est une solution de KCl 0,1 M et l'autre une solution contenant des ions Cd^{2+} à 10^{-4} M dans la cellule microfluidique (figure III.4).

La concentration en ions Cd^{2+} est analysée par spectroscopie d'absorption atomique dans les solutions de sortie.

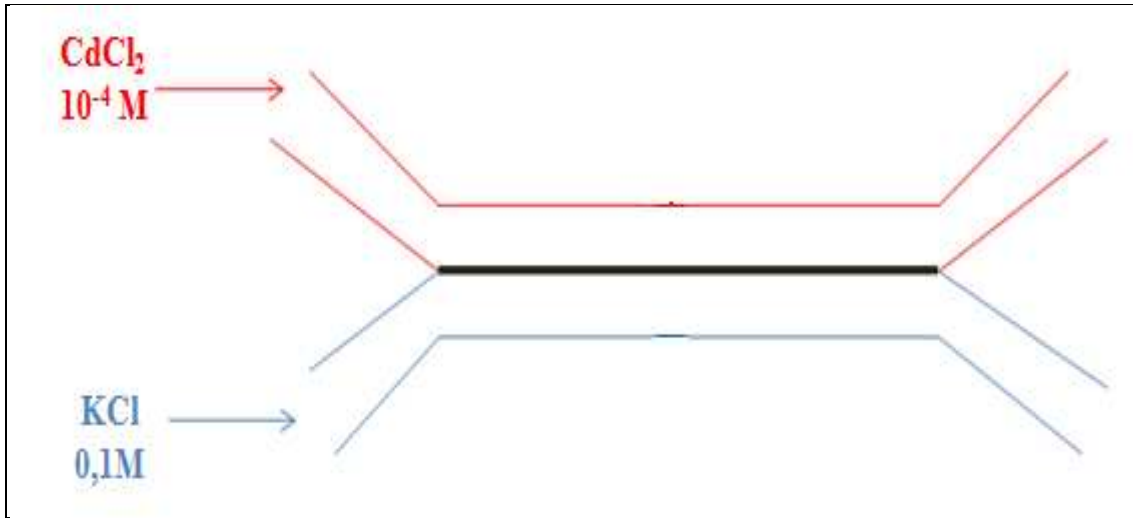


Figure III.4 : Schéma représentant l'expérience de la circulation des solutions de KCl et de CdCl_2 dans la cellule microfluidique, débit variable.

Sur la figure III.5 est représentée la quantité de cadmium qui est passée dans la solution de KCl en fonction de la valeur du débit.

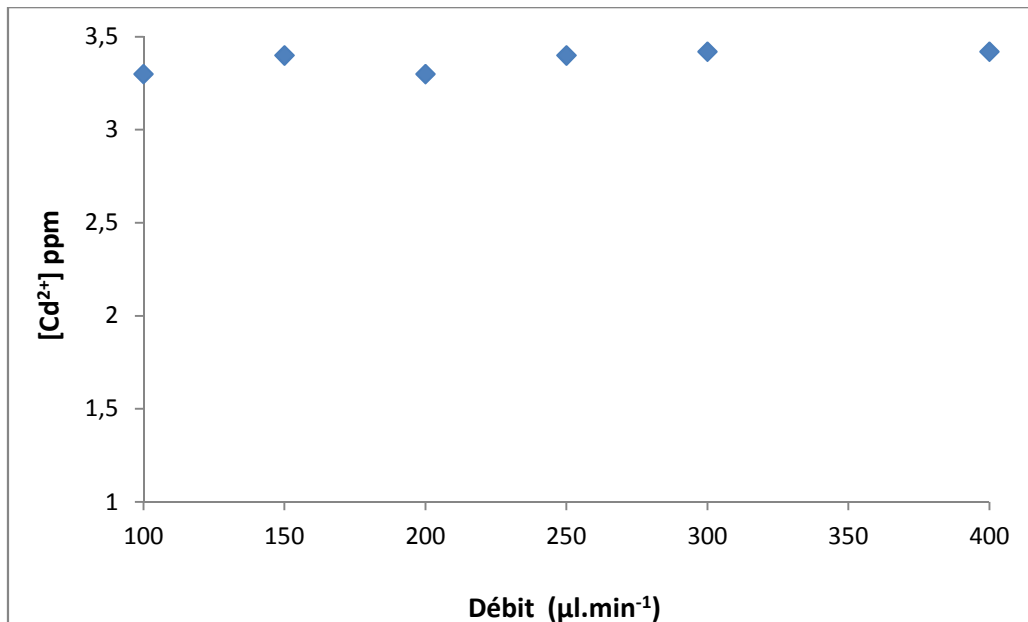


Figure III.5: Variation de la concentration en Cd^{2+} dans la phase de KCl 0,1M en fonction du débit des solutions qui circulent dans la cellule.

Les résultats montrent que, entre la gamme des valeurs du débit comprise entre 100 et 400 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, nous avons un passage des ions Cd^{2+} dans la solution de KCl à 0,1 M, et la concentration en ions Cd^{2+} ne semble pas varier notablement en fonction du débit. Dans le but d'étudier l'effet de la force ionique de la solution de KCl sur la diffusion des ions Cd^{2+} dans KCl, deux expériences ont été réalisées, l'une avec une solution de KCl 0,02 M et l'autre avec une solution de KCl à 0,5M. Le débit de circulation des deux solutions est pris égal à 150 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit optimal obtenu précédemment afin d'éviter le mélange des deux solutions de NaNO_3 .

La figure III.6 représente les histogrammes de la quantité des ions Cd^{2+} qui est passée dans les phases de KCl à différentes concentrations. Nous remarquons que plus la concentration en KCl est faible plus la quantité de Cd^{2+} qui est passée est élevée. La quantité de Cd^{2+} est environ de 3,5 ppm lorsque la concentration en KCl est égale à 0,02M. Pour des concentrations en KCl égales à 0,1M et à 0,5M, les quantités de Cd^{2+} sont respectivement de 3,3 ppm et 2,8 ppm.

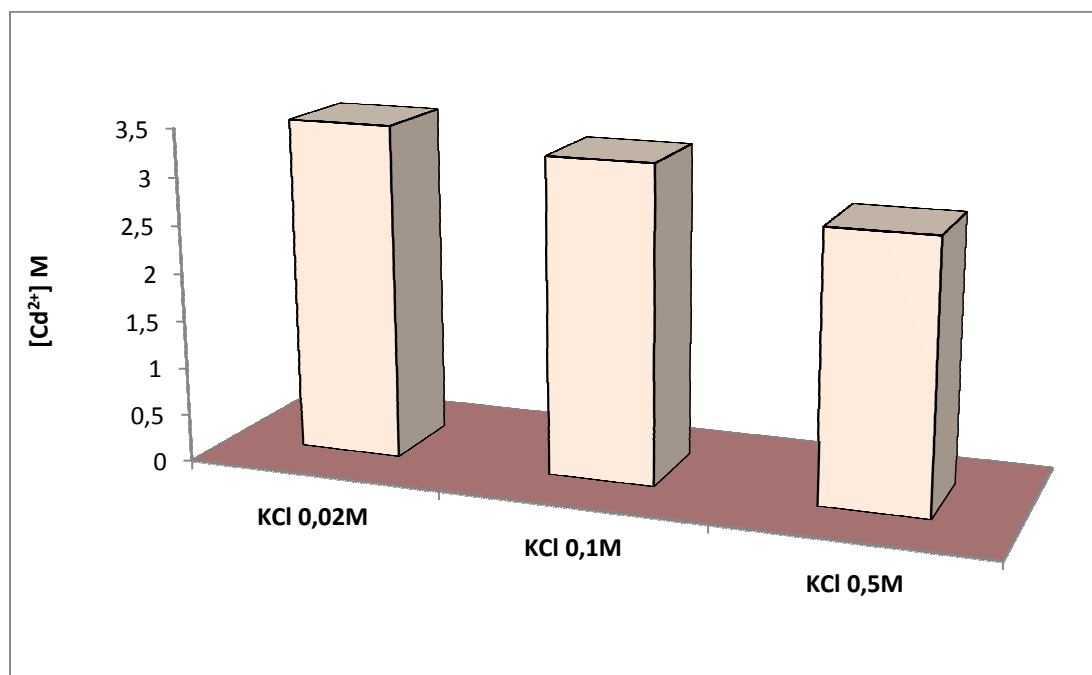


Figure III.6: Cd^{2+} passé dans les phases KCl de concentrations (0,02M, 0,1M, 0,5M)

Les résultats montrent que la diffusion des ions Cd^{2+} dans la solution de KCl varie dans le sens inverse de la viscosité de cette dernière qui, au contraire, augmente avec la concentration [1]. Le taux de Cd^{2+} diffusé est de 30 % après un temps d'extraction égal à 5 minutes.

III.6. Influence d'un champ électrique sur la diffusion des ions Cd²⁺

Après l'étude de la diffusion simple de Cd²⁺ dans la cellule microfluidique, nous nous sommes intéressés à l'effet du champ électrique appliqué entre les électrodes de la cellule et à celui d'un électrolyte support (NaCl) associée à la solution de cadmium.

Le champ électrique entraîne la migration des cations de la solution dans le sens pôle + (anode) vers pôle - (cathode). Une tension de 1 volt a été choisie et fournie une intensité de 250 nA.

Pour permettre l'application de ce champ électrique, les deux électrodes de la cellule sont reliées à un potentiostat qui impose une tension électrique entre les électrodes (figure III.7).

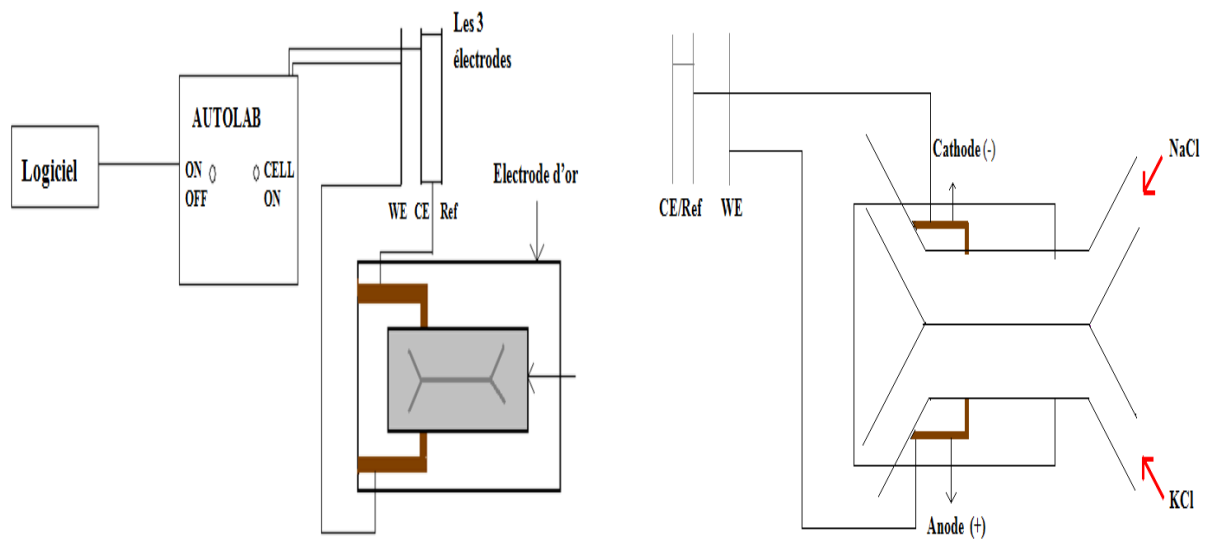


Figure III.7: Schéma représentatif d'un montage d'une cellule microfluidique connectée au potentiostat.

III.6.1. Calcul du débit molaire de Cd²⁺

Afin d'évaluer l'efficacité de la diffusion des ions Cd²⁺ sous l'effet du champ électrique et de corriger les effets liés aux variations de volume, nous avons calculé le débit molaire (F) des ions Cd²⁺ migrant vers la solution de KCl selon la formule (1):

$$F = \frac{dn}{dt} = \frac{[Cd^{2+}]_{solKCl} \times V_{KClsortie}}{\text{Temps de l'expérience}} \quad (1)$$

III.6.2. Influence de l'électrolyte NaCl (0,1M) associé à la solution de CdCl₂ à 10⁻⁴M sur la diffusion des ions Cd²⁺ dans KCl 0,1M

➤ *Solution de Cd²⁺ sans NaCl*

Les résultats donnés dans le tableau III.2 montrent que l'application d'un champ électrique induit une augmentation du débit molaire d'un facteur de 7.

Ce résultat montre clairement l'action du champ électrique sur le transport des ions Cd²⁺ en absence d'électrolyte associé au Cadmium.

Tableau III. 2: Effet du champ électrique sur la diffusion des ions Cd²⁺ en absence de NaCl

	F: débit molaire de Cd ²⁺ (mmol.s ⁻¹)
sans champ électrique	1,80. 10 ⁻⁸
avec champ électrique	12,5. 10 ⁻⁸

➤ *Solution Cd²⁺ avec NaCl*

Une solution de CdCl₂ à 10⁻⁴ M préparée dans NaCl à 0,1M et une solution de KCl 0,1M sont introduites dans la cellule microfluidique et la diffusion des ions Cd²⁺ a été étudiée en présence et en absence d'un champ électrique.

Les valeurs du débit molaire obtenues (tableau III.3) en présence de NaCl associé au cadmium, avec ou sans champ électrique, montre que la présence du champ électrique induit une augmentation du débit des ions Cd²⁺ d'un facteur de 20.

Tableau III.3: Effet du champ électrique sur la diffusion des ions Cd²⁺ en présence de NaCl

	F: débit molaire de Cd ²⁺ (mmol.s ⁻¹)
sans champ électrique	1,50. 10 ⁻⁸
avec champ électrique	30. 10 ⁻⁸

Les mesures de chronoampérométrie ont été faites sous les deux conditions opératoires différentes suivantes: Les ions Cd²⁺ sont mis en solutions en présence puis en absence de NaCl 0,1M.

➤ *Passage des solutions de CdCl₂ et de KCl en absence de NaCl en présence d'un champ électrique*

La courbe de chronoampérométrie de la solution de Cd²⁺ obtenue en absence de l'électrolyte NaCl est présentée sur la figure III.8. On observe des oscillations du courant qui traduisent une faible conductivité du milieu.

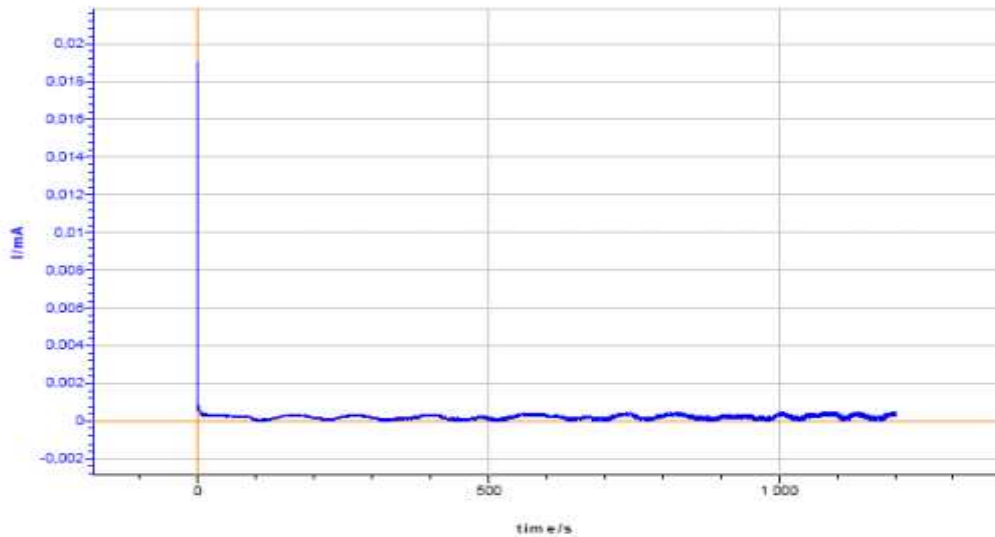


Figure III.8: *Intensité en fonction du temps, ions Cd²⁺ en absence du milieu aqueux NaCl (U=1V).*

➤ *Passage des solutions de CdCl₂ et KCl avec NaCl en présence d'un champ électrique*

La figure III.9 montre qu'en présence de NaCl, les oscillations sont atténuées en raison de la meilleure conductivité de la solution.

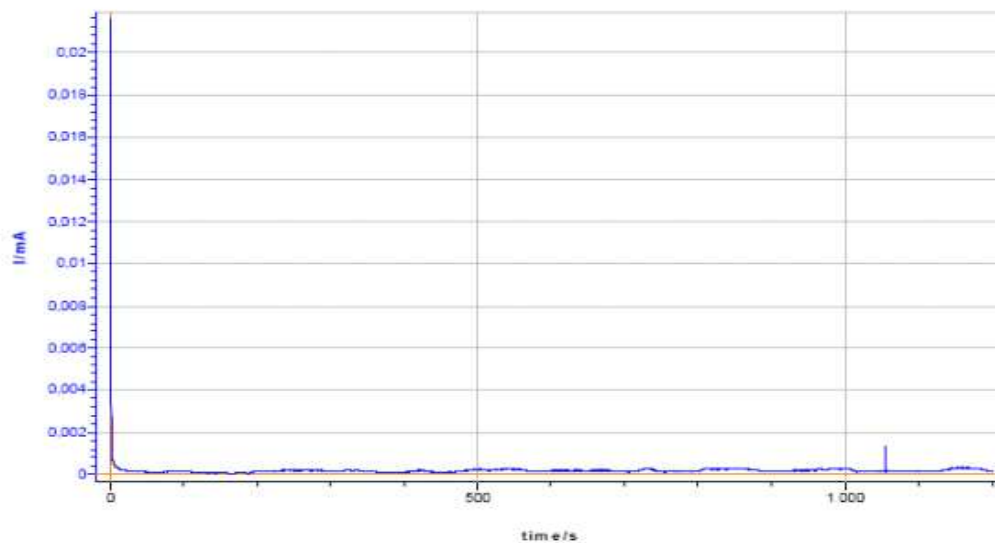


Figure III.9: *Intensité en fonction du temps, ions Cd²⁺ en présence du milieu aqueux NaCl (U=1V).*

III.7. Conclusion

Dans cette étude nous avons déterminé le débit minimal à appliquer pour obtenir des conditions laminaires sans diffusion de deux solutions dans les canaux de la cellule microfluidique. Nous avons également montré la possibilité de migration des ions Cd^{2+} sous l'effet d'un champ électrique. L'effet de la force ionique du milieu a été aussi étudié. Une augmentation du flux de l'ion Cd^{2+} est multiplié par 7 en présence d'un champ électrique associé à une tension 1 V entre les deux électrodes. Cette différence augmente d'un facteur 20 entre le flux sans champ électrique et le flux en présence d'un champ électrique pour une solution contenant 0,1M de NaCl.

Ces résultats préliminaires montrent les potentialités d'associer l'électromigration et la microfluidique. Par ailleurs, la sélectivité du dispositif est démontrée en présence de NaCl.

L'application d'un champ électrique permet donc de transformer la cellule microfluidique en microélectrodialyseur qui pourrait être appliqué à l'électro extraction de métaux polluants.

D'autres études devront être poursuivies afin d'étudier la modulation du champ électrique, l'effet de champs pulsés mais aussi l'association du champ électrique et de l'extraction liquide-liquide avec deux solvants différents.

- [1] Joseph Kestin, H.Ezzat Khalifa and Robert J.Correia, J. Phys.Chem. vol 1, 1981.

CHAPITRE IV : TRANSPORT MEMBRANAIRE DES IONS Cd^{2+} DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN SERPENTIN

Ce travail consiste à étudier la possibilité d'extraire les ions Cd^{2+} par les MPP intégrées dans un dispositif microfluidique.

Dans un premier temps, plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées pour caractériser la morphologie de la membrane MPP constituée d'un film polymère CTA-Aliquat 336-NPOE.

Cette membrane a été ensuite insérée entre deux micocanaux qui permettent l'écoulement des solutions de part et d'autre de la membrane entre deux compartiments (source et réceptrice). L'écoulement des solutions aqueuses dans les deux compartiments est réalisé par une pompe péristaltique à vitesse variable. Les paramètres chimiques et physiques affectant l'extraction du Cd (II) ont été évalués et optimisés, et le Cd (II) a été dosé dans les deux compartiments par spectrométrie d'absorption atomique.

L'efficacité de ce dispositif a été comparée avec celle d'une cellule de transport conventionnelle.

D'autres tests sur le transport membranaire du Cd dans le dispositif microfluidique ont été réalisés avec des membranes MLS.

IV. TRANSPORT MEMBRANAIRE DES IONS Cd²⁺ DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN SERPENTIN

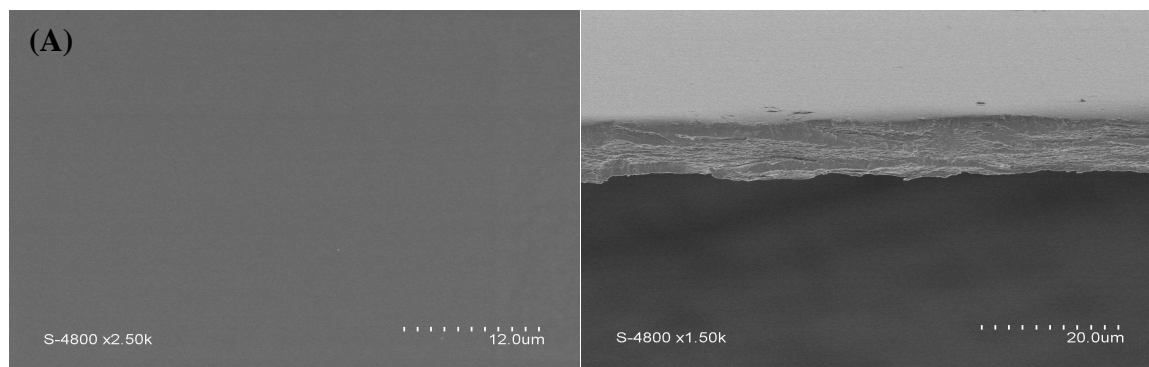
IV.1. Caractérisation de la membrane polymère plastifiée (MPP)

Notre travail expérimental s'est appuyé sur un certain nombre de techniques couramment utilisées en sciences des surfaces pour caractériser la membrane. Parmi celles-ci, nous avons principalement fait appel à la microscopie électronique à balayage (MEB) et à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La première de ces deux techniques nous a fourni des renseignements précieux sur la morphologie et la topographie des surfaces, alors que la seconde technique permet d'identifier et d'effectuer une étude quantitative des liaisons chimiques. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été nécessaires pour comprendre la structure chimique des polymères et leurs compatibilités avec le plastifiant. Nous avons utilisé les analyses RX pour évaluer le degré de cristallinité de la membrane sans et avec les différents constituants.

IV.1. 1. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

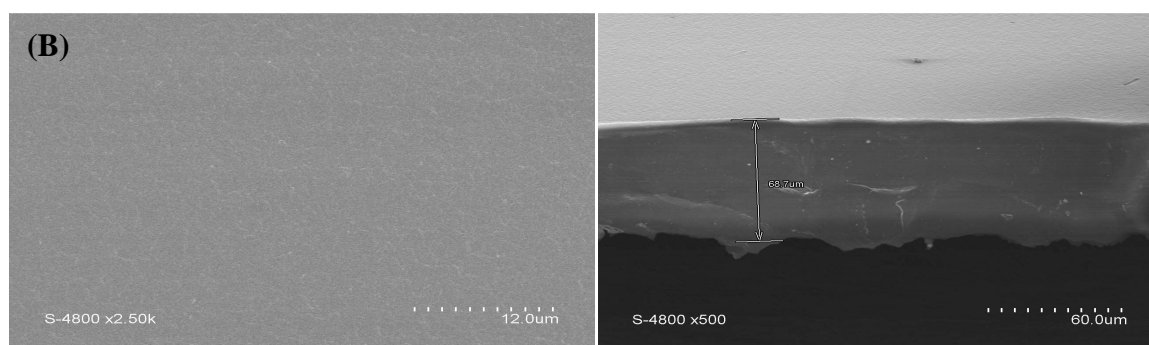
La figure IV.1 représente les images de surface et une coupe transversale de membranes obtenues à partir d'un ou plusieurs constituants, en utilisant un microscope de type Hitachi S 4500I.

Cette figure montre que la membrane MPP à base de TAC possède une surface uniforme, dense et sans porosité apparente. Après l'ajout du plastifiant (2-NPOE) on peut dire qu'on ne distingue pas de différences majeures entre le polymère de base seul et la matrice membranaire (TAC-2NPOE). Cependant l'addition du transporteur basique aliquat 336 confère à la membrane un aspect fritté comme illustré sur la figure IV.1.c.



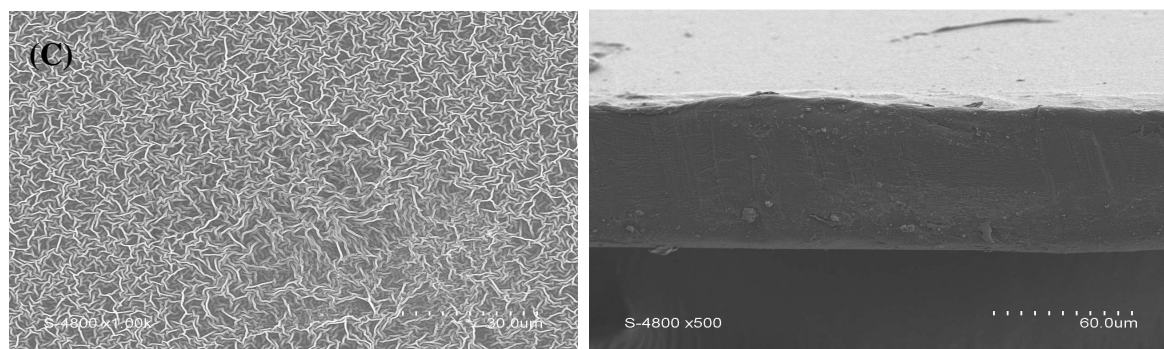
TAC surface

TAC section



TAC + 2-NPOE (surface)

TAC+ 2-NPOE (section)



TAC + 2-NPOE+Aliquat 336 (surface)

TAC+ 2-NPOE +Aliquat 336 (section)

**Figure IV.1: Images MEB de différentes membranes élaborées à partir de:
(A) TAC, (B) TAC + 2-NPOE, (C) TAC + 2-NPOE+ Aliquat 336.**

IV.1.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF)

Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements atomiques. Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. Le tableau IV.1 résume les principaux bandes et pics d'absorption et les groupements fonctionnels correspondants aux différents constituants de la membrane dont les spectres sont représentés sur la figure IV.2. Les échantillons ont été analysés en mode absorbance.

Membrane	Bande et pic (cm⁻¹)	Groupement
TAC	3620	O-H
	1735	C=O
	1211 à 1030	C -O-C
	2950	C-H (CH ₃)
	1367	C-H
	1432	CH ₂
2-NPOE	1525	NO ₂
	1465	-CH ₃ de l'octyl
	2960 à 2850	-CH ₂ -
	1127	C-O
	1351	C-N
	720	-CH ₂ -
TAC + 2-NPOE	1523,6	Phényl (2NPOE)
	1748	C=O (TAC)
	1127	C-O-C (2-NPOE)
	817,11	C-O-C (TAC)
	1231, 1164	R-O-CH ₂ (2-NPOE, TAC)
Aliquat 336 pur	1466 et 1377	Groupe ammonium quaternaires
	2850-2930	-CH ₃
	722	-CH ₂
	3300-3500	Vibration d'élongation N-Cl

Tableau IV.1: Bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractérisant le TAC, 2-NPOE, TAC + 2-NPOE et l'Aliquat 336.

La figure IV. 2 représente les différents spectres FTIR relatifs à la membrane plastifiée et à ses constituants. Nous remarquons l'apparition d'une nouvelle bande à 1466 cm^{-1} caractéristique de la liaison $\text{CH}_3\text{-N}^+$ de l'Aliquat 336 [1-2].

Par ailleurs, les mêmes pics que ceux des constituants individuels (2-NPOE, TAC) ont été observés dans le cas de la membrane MPP en présence du transporteur. D'après ces résultats, nous concluons que les interactions entre les différents constituants de la membrane MPP sont faibles et de type Van Der Waals ou liaison hydrogène, cela corrobore les résultats cités dans la littérature pour d'autres types d'extractants [3-4].

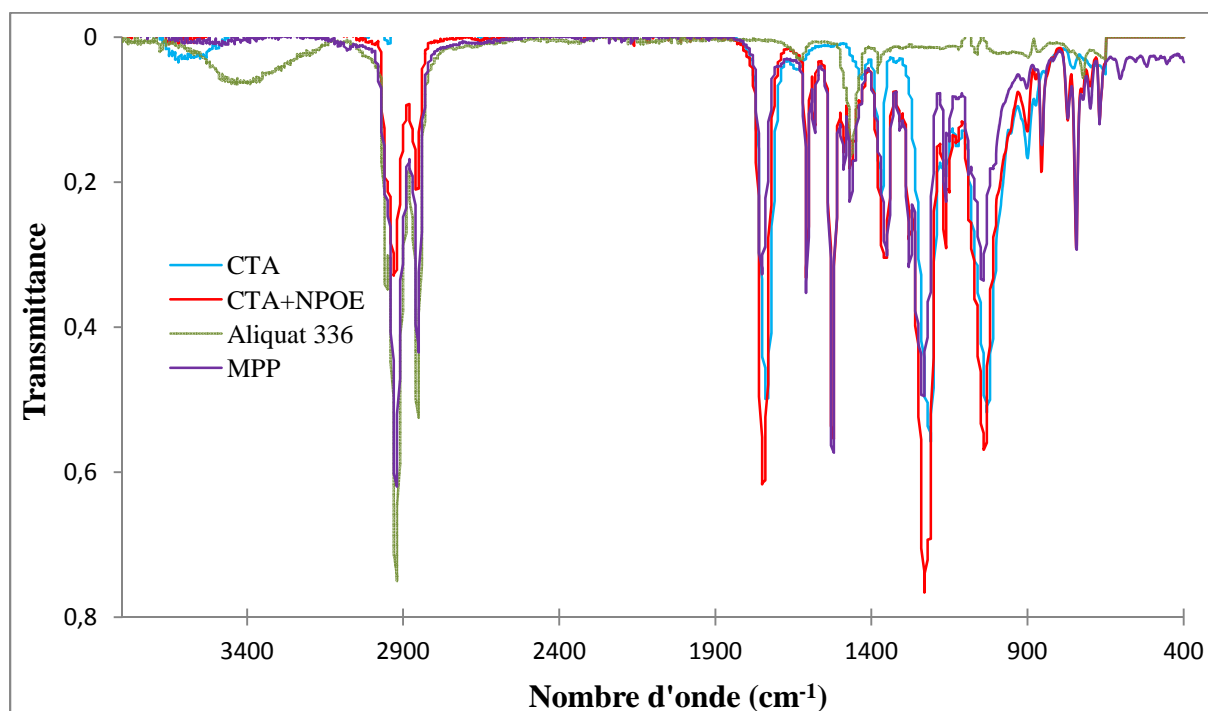


Figure IV. 2: Spectres FTIR des différents constituants de la membrane MPP

(a) TAC, (b) TAC + 2-NPOE, (c) Aliquat 336 pur, (d) TAC + 2-NPOE+Aliquat 336.

IV.1.3. Caractérisation par analyse thermique

La caractérisation thermique de la membrane a consisté en une analyse thermogravimétrique (ATG) suivie d'une caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

✓ Résultats ATG

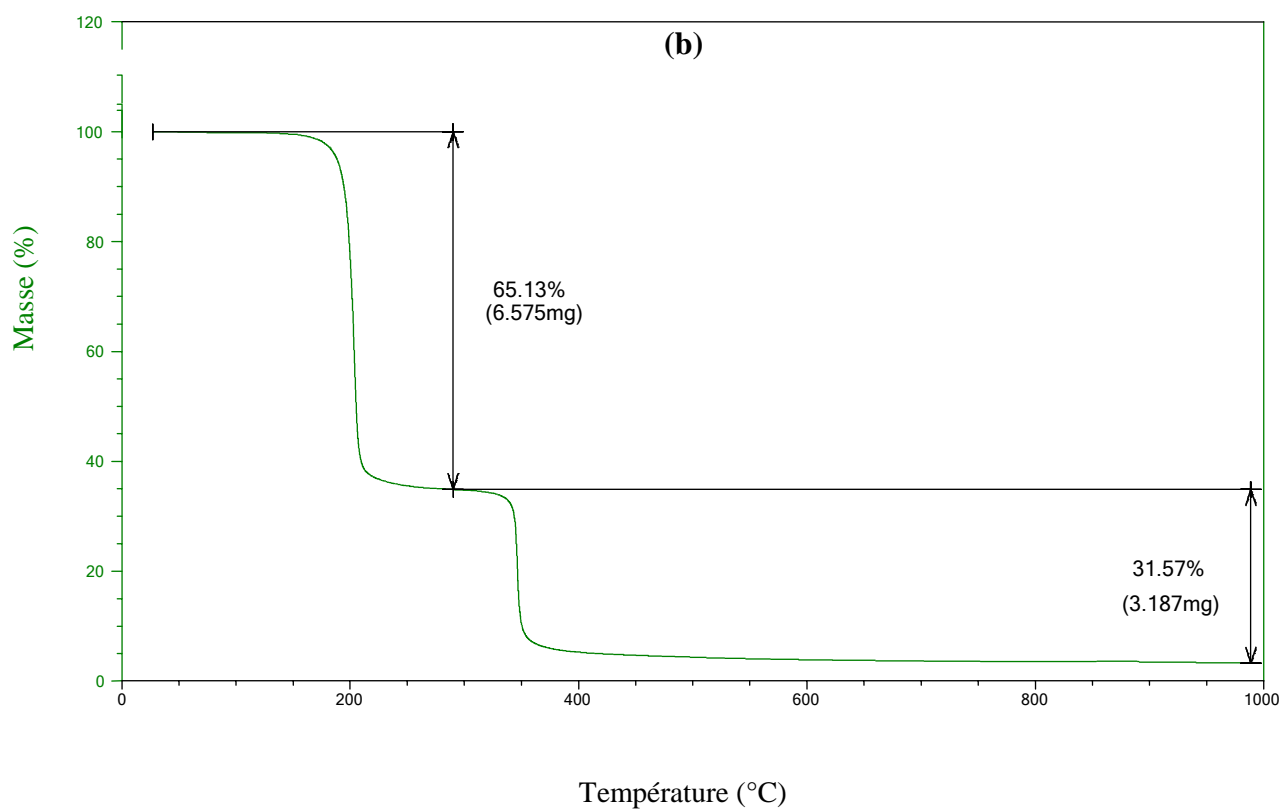
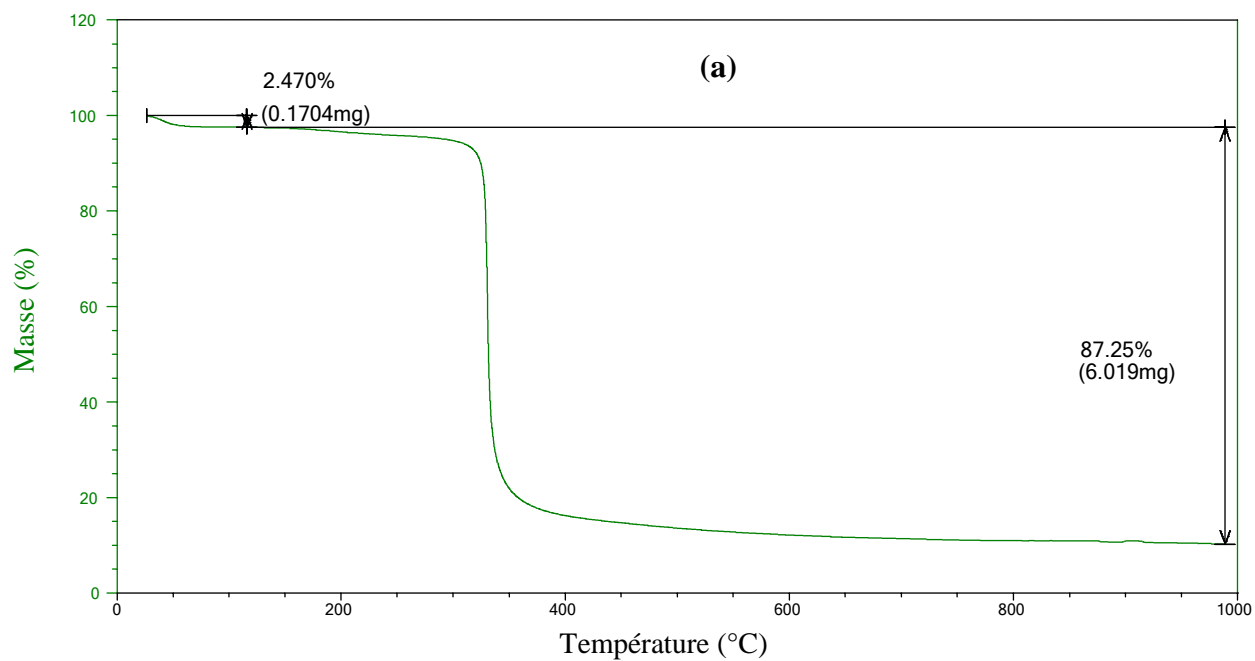
Pour mieux mettre en évidence l'hypothèse proposée par les résultats FTIR, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un appareil ATG 2950 pour identifier le mode d'interaction entre les différents constituants de la membrane. En fonction des échantillons, nous pouvons observer sur ces thermogrammes les déshydratations et les dégradations correspondant à une diminution de masse. Les résultats se présentent sous la forme de graphiques avec en abscisse la température et en ordonnée la masse. La dérivée de la masse est aussi indiquée afin de mettre en évidence les points d'inflexion de la courbe de masse. Les thermogrammes obtenus ont permis de déterminer la température de dégradation de chacun des composés.

La figure IV.3.(a) donne la perte de masse de l'échantillon à l'échauffement sur l'intervalle de température allant de la température ambiante à 1000°C. En dessous de 200°C, aucune dégradation moléculaire n'est observée pour le triacétate de cellulose seul (TAC), la membrane en TAC se dégrade en deux étapes : La première étape à 292 C° représente la dégradation thermique de la chaîne principale du triacétate de cellulose et la deuxième étape qui débute à partir de 340 C° représente la carbonisation du composé.

Le thermogramme de la membrane contenant les deux constituants (TAC+2-NPOE) représenté sur la figure IV.3.(b) se dégrade en trois étapes. La première étape à 190 C° représente la volatilisation de 2NPOE dont la température d'ébullition de ce dernier est de 198C°. La deuxième et troisième étape à 210 et 350 C° représente la dégradation et la carbonisation du TAC, respectivement.

Dans le cas de la membrane MPP composée de TAC+2-NPOE+Aliquat 336 (thermogramme IV.3.c), une perte de masse de 2,5% est enregistrée à une température inférieure à 100°C, elle est relative à la perte d'eau. A 190°C, la perte de 70,5% peut être attribuée au départ du NPOE, suivi d'une perte à 210C° qui implique l'évaporation de l'aliquat 336, sa température d'ébullition étant de 225C°. À 340°C la perte de 24,5% de la masse totale de la membrane correspond à la dégradation du TAC.

Les résultats de la caractérisation par ATG montrent que les interactions intermoléculaires entre les différents constituants de la membrane sont faibles (le plastifiant et le transporteur se volatilisent à des températures voisines de celles de leurs températures d'ébullition).



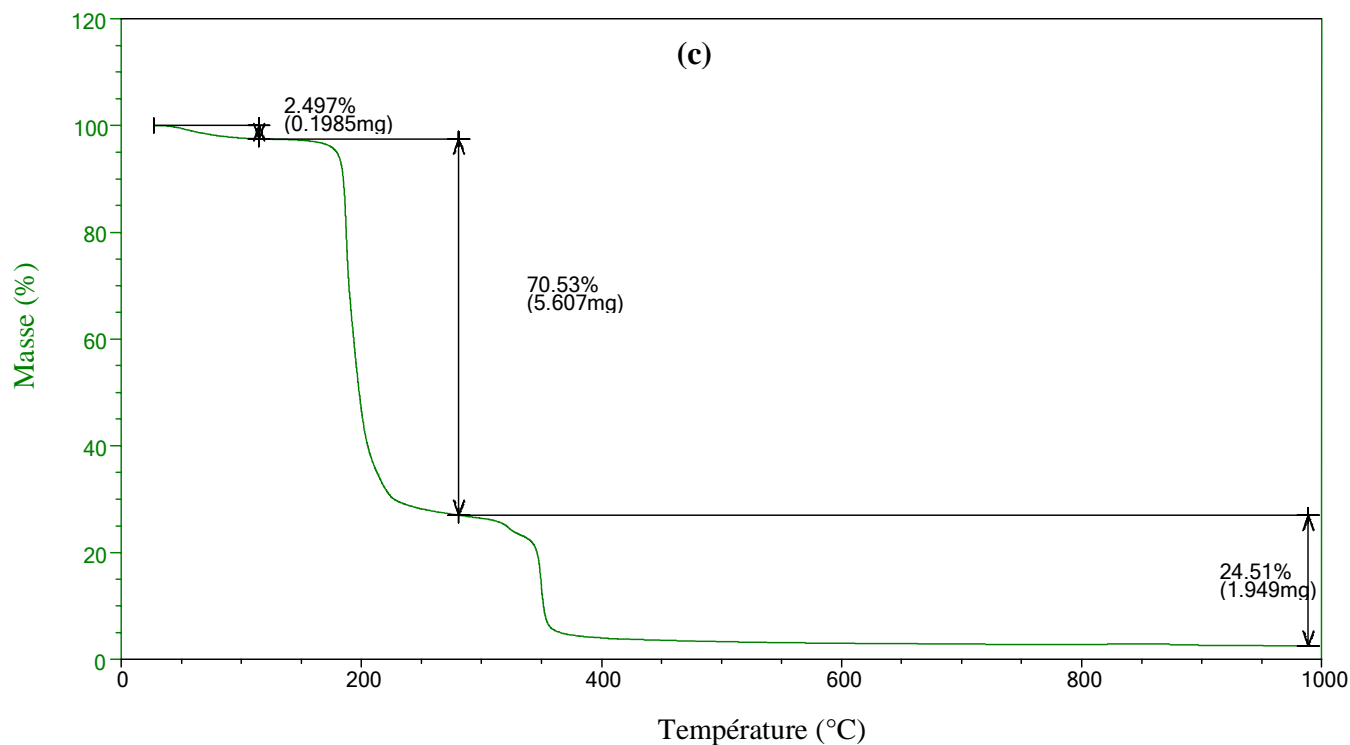


Figure IV.3: Courbes ATG de la membrane MPP avec différents constituants

(a) TAC (b) TAC + NPOE (c) TAC+2-NPOE+ Aliquat 336.

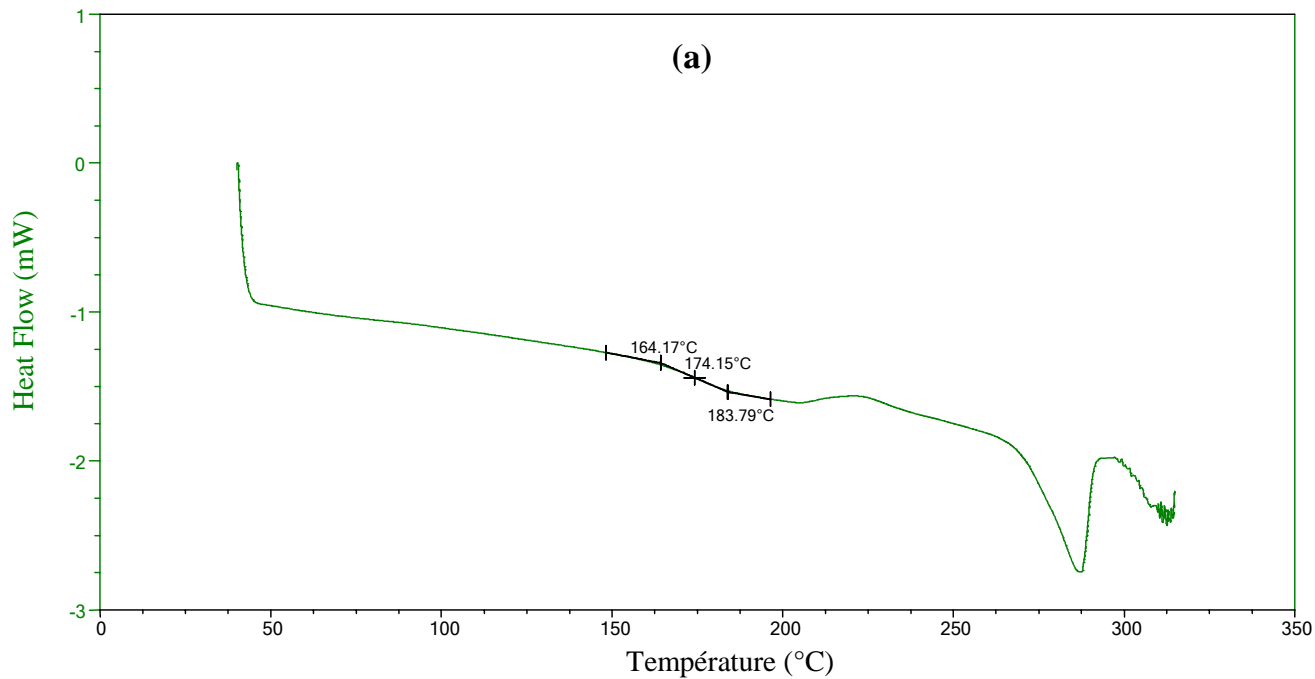
✓ Résultats de DSC

La figure IV.4 représente les mesures des températures de transition vitreuses T_g des différents constituants de la membrane MPP par la technique calorimétrique (DSC).

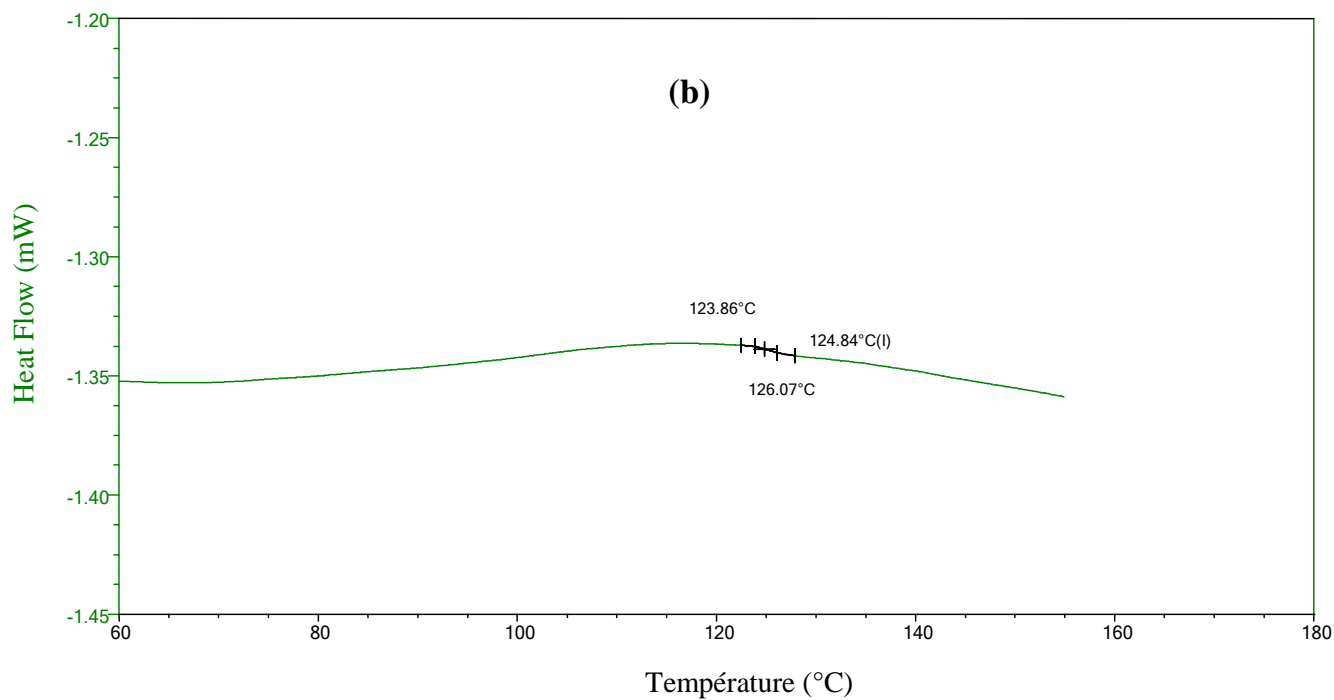
Le thermogramme de la membrane présenté sur la figure IV.4.(a) est caractérisé par la présence d'un décrochement endothermique de la ligne de base à 160°C . Ce décrochement correspond à la transition vitreuse du matériau étudié.

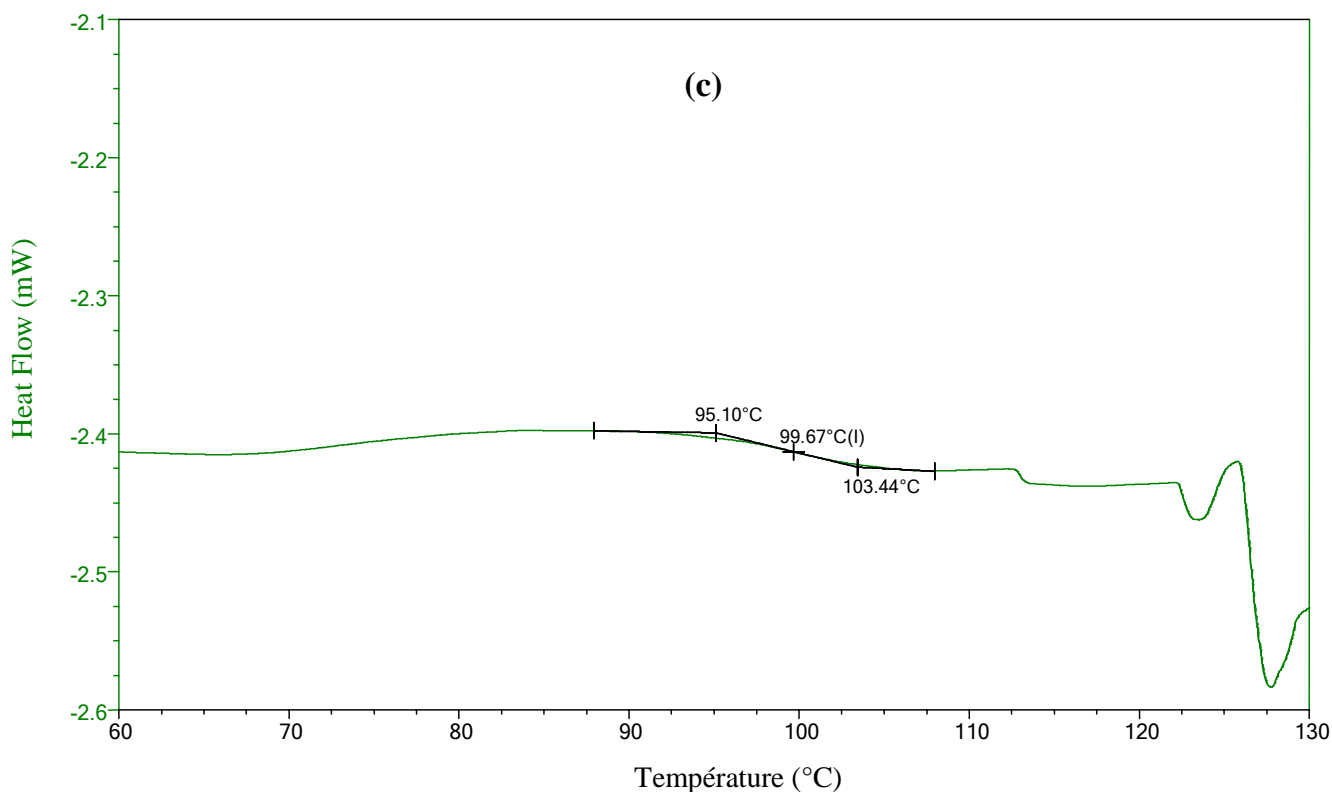
D'après les graphes représentés sur les figures IV.4.b et IV.4.c, l'ajout du plastifiant (2-NPOE) et l'aliquat 336 abaisse la température de transition vitreuse en comparaison avec le spectre IV.4.a (TAC pur) de 174°C à 99°C , ceci est dû au changement structurel du TAC en présence de l'aliquat.

TAC



TAC+NPOE



MPP (TAC+2-NPOE+Aliquat 336)

**Figure IV.4: Courbes de DSC de la membrane MPP avec différents constituants
(a) TAC (b) TAC + 2-NPOE (c) TAC+NPOE+ Aliquat 336.**

IV.1.4. Caractérisation par RX

La diffraction des Rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallines dans un échantillon. La figure IV.5 correspond aux diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X du triacétate cellulose (TAC), du mélange (TAC+2-NPOE) et de la membrane MPP (TAC+2-NPOE+Aliquat 336).

D'après ces spectres, on peut constater que le TAC n'a pas réagi avec l'Aliquat 366 ou le plastifiant (2-NPOE) pour produire de nouvelles espèces cristallisées. Aucun pic de diffraction n'a été détecté, ce qui confirme l'état amorphe des membranes élaborées et prouve l'inclusion du transporteur au sein du polymère, en accord avec les résultats obtenus par IRTF rapportés précédemment.

La nature amorphe des MPP permet de considérer que le transport se fait par diffusion, et d'écartier l'hypothèse du mécanisme de transfert des ions métalliques par sauts d'un site moléculaire à l'autre (fixed-site jumping).

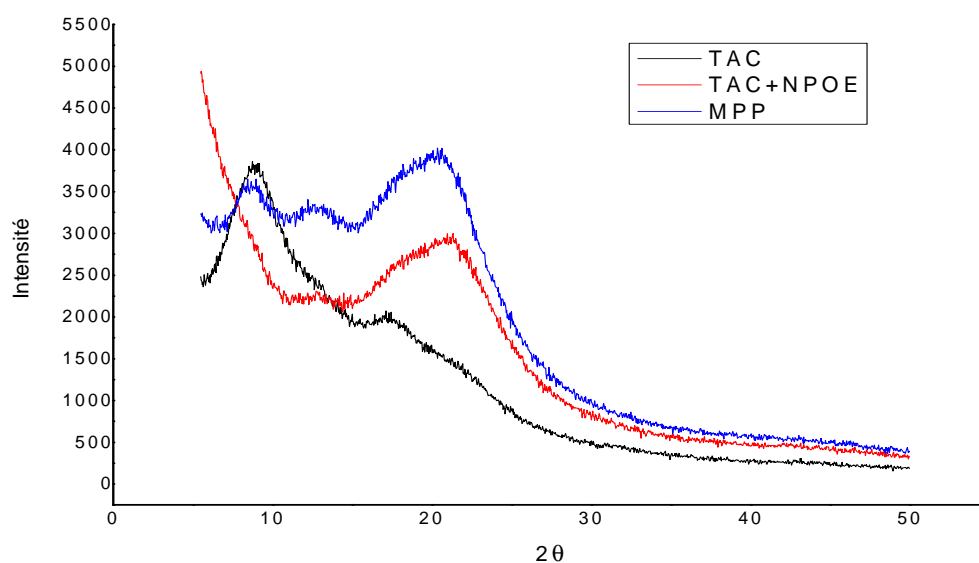


Figure IV. 5: Analyse par diffraction des rayons X des différentes membranes à base de TAC, TAC+2-NPOE et TAC+2-NPOE+Aliquat 336.

Conclusion

Les analyses effectuées sur la membrane MPP ont permis d'évaluer sur la structure de sa surface et la nature de ses fonctions.

L'étude microscopique a permis de conclure que la membrane MPP présente une surface uniforme, dense et sans porosité apparente, l'ajout du transporteur crée à l'intérieur de la membrane un certain type de chemins, qui facilite le transport des entités complexes, par diffusion. Les résultats obtenus par analyse IRTF pour les trois composés confirment l'existence d'interactions faibles de type Van Der Waals ou liaisons hydrogène entre les différents constituants de la membrane.

Les propriétés thermiques de la membrane obtenue ont été étudiées par ATG et DSC. Nous avons montré que les interactions entre les différents constituants de la membrane (MPP) sont faibles. De plus, l'analyse par diffraction des rayons X a montré que les MPP sont amorphes.

IV.2. Conditions expérimentales de réalisation du transport

Les expériences de transport du cadmium (II) ont été effectuées dans des cellules microfluidiques fonctionnant sur le même principe que les cellules conventionnelles de transport d'ions métalliques couramment utilisées en laboratoire. Elles se différencient par les volumes des phases aqueuses et les surfaces internes des membranes.

IV.2.1. Mécanisme de complexation et du transport membranaire du Cd (II)

Le processus de transport à travers les membranes MPP implique essentiellement un échange d'espèces ioniques entre deux compartiments séparés par une phase membranaire [4]. Le mécanisme d'extraction des ions métalliques est réalisé par un extractant immobilisé dans la membrane, qui est essentiellement un agent complexant ou un échangeur d'ions, qui facilite le transport des ions en formant un complexe ou une paire d'ions.

Le cadmium (II) est un métal divalent présentant une large gamme de pH (0 à 10) où il peut exister, majoritairement, sous forme de cations libres Cd^{2+} . En tant qu'espèce cation libre Cd^{2+} , il peut être complexé par un extractant acide échangeur de protons à l'interface membrane-phase source puis transporté efficacement dans la membrane vers la phase réceptrice.

Sous forme de chlorure ($CdCl_2$) et en présence d'un sel de fond ($NaCl$), le cadmium peut exister en solution, suivant la concentration en Cl^- du milieu, sous forme de chloro complexes $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$ et $CdCl_4^{2-}$ extractibles par des extractants anioniques tels que l'Aliquat 336 qui concerne notre étude.

Des études antérieures sur le transport du Cd^{2+} par l'Aliquat 336 à travers les membranes [5-7] ont montré que le transport est régi, dans un premier temps, par la complexation du cadmium (II) avec l'Aliquat 336 à l'interface membrane- phase source en formant une paire d'ions $R_4N^+ - CdCl_3^-$ selon l'équilibre :



Dans une deuxième étape, la paire d'ions $R_4N^+ - CdCl_3^-$ diffuse à travers la membrane vers la phase réceptrice. A l'interface membrane-phase réceptrice, le complexe se dissocie avec régénération dans la membrane de l'Aliquat 336 sous forme de $R_4N^+Cl^-$ et diffusion du cadmium dans la phase réceptrice.

Dans le cas de notre étude, nous avons établi le profil des concentrations des chloro complexes de Cd susceptibles de se former, suivant la concentration en Cl^- de la phase source. La figure IV.6 représente les courbes de formation des complexes $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$ et $CdCl_4^{2-}$ en fonction de la concentration en ions Cl^- . Les courbes sont caractérisées par trois maximums importants correspondant aux chlorocomplexes $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$. Nous remarquons, aussi, que $CdCl^+$ et $CdCl_2$ ont un vaste domaine d'existence et que, dans le domaine des concentrations en Cl^- compris entre 0,1M et 1M, le chlorocomplexe $CdCl_3^-$ est

majoritaire. En revanche, pour former le chlorocomplexe CdCl_4^{2-} , il aurait fallu dépasser de loin la force ionique 1M de la phase aqueuse source contenant la solution métallique CdCl_2 0,1mM/NaCl 1M choisie dans ce travail. Les courbes de formation des chlorocomplexes de cadmium (II) montrent également que dans le domaine de concentrations 0,1M à 1M en Cl^- , le chlorocomplexe CdCl_3^- représente 75% de Cd engagé dans cette espèce et que ce pourcentage correspond bien à la quantité de Cd rapportée dans la littérature [7].

Afin de se placer dans des conditions où l'espèce anionique majoritaire et extractible de Cd sera CdCl_3^- dans la phase d'alimentation, nous avons choisi la composition suivante pour cette phase : CdCl_2 0,1M, NaCl 1M, pH=5,5.

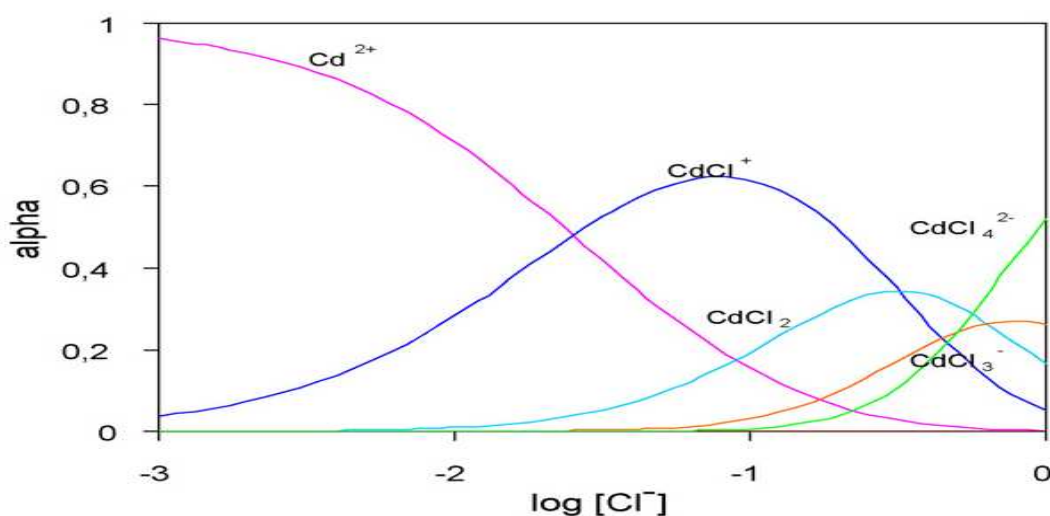


Figure IV.6: Diagramme de spéciation des espèces Cd dans un milieu chlorure.
Concentration initiale en métal: 0,1mM.

IV.3. Transport des ions Cd^{2+} par la MPP dans la cellule microfluidique

Des expériences de transport des ions Cd (II) par la membrane polymère plastifiée contenant l'extractant spécifique Aliquat 336 ont été réalisées dans une cellule microfluidique. Selon des travaux antérieurs portant sur le transport des ions Cd(II) et de Pt (VI) par l'Aliquat 336 à travers les MPP dans une cellule conventionnelle, il a été montré que la concentration en Aliquat 336 dans la membrane est un des facteurs dominant dans le transport de ces deux ions à partir de milieux aqueux acides [5, 8-9].

Dans le cadre de ce travail, nous avons fixé la concentration optimale de 34% en pourcentage massique de l'Aliquat 336 par rapport à la masse totale de la membrane MPP

optimisée dans des travaux antérieurs. L'originalité de ce travail réside dans l'étude de l'influence des paramètres liés aux phases aqueuses source et réceptrice ainsi que le procédé microfluidique utilisé.

Afin de tester le dispositif microfluidique, nous avons mené une expérience préliminaire de transport avec la première cellule ($s=1,64\text{cm}^2$) dans les conditions expérimentales suivantes :

Membrane : TAC (0,2g) + 2-NPOE (0,3mL) +Aliquat 336 (0,3mL)

Phase source : CdCl_2 0,1mM/ NaCl 1M, pH = 5,5

Phase réceptrice : HClO_4 0,5M

Le débit de circulation, en circuit fermé, pour chacune des deux phases aqueuses est maintenu constant est égal à 1mL/min.

Sur la figure IV.7, nous avons représenté le profil des concentrations en Cd^{2+} dans les deux phases source et réceptrice et dans la membrane. Nous constatons que le pourcentage de cadmium (II) extrait de la phase source vers la phase réceptrice via la membrane augmente avec le temps. Au bout d'une heure de transport, la quantité de Cd (II) extraite de la phase source vers la membrane atteint 43% alors que celle récupérée dans la phase réceptrice n'est que de 11%. Nous constatons également qu'une quantité importante de cadmium (32%) est retenue dans la membrane et qu'un taux maximal de cadmium égal à 90% est extrait dans la phase réceptrice après 8 heures de transport.

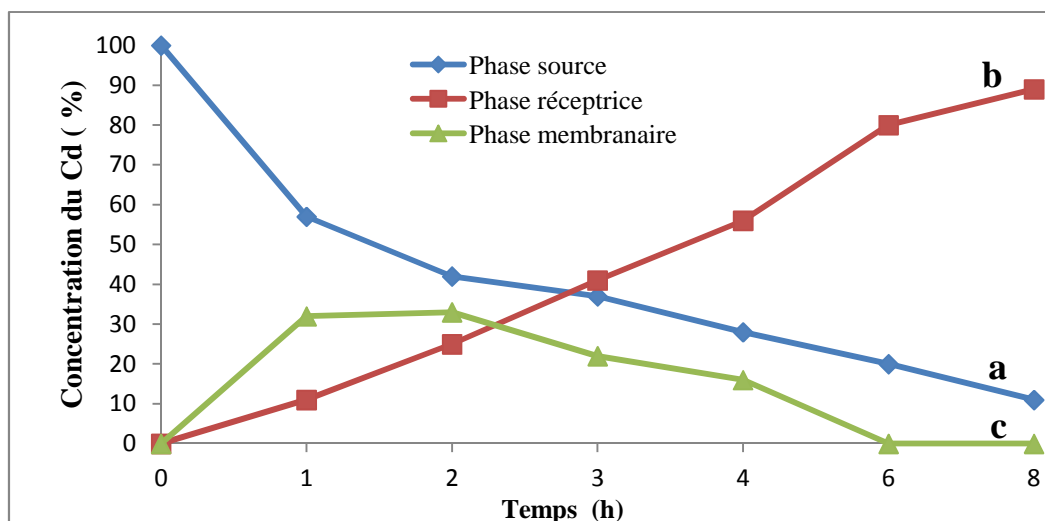


Figure IV.7: Profil de concentrations du Cd (II) dans la phase donneur (a), la phase réceptrice (b) et dans la membrane (c) au cours du transport (t=8h) avec le dispositif microfluidique intégrant la membrane MPP. Phase source: 15 mL de CdCl_2 10^{-1} mM dans NaCl 1M à pH = 5,5; phase réceptrice: 15 mL de HClO_4 (0,5 M).

Débit des deux phases: $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

IV.4. Paramètres influençant le transport des ions Cd^{2+} dans le système microfluidique

Pour évaluer les performances des MPP dans le dispositif microfluidique, nous avons étudié l'effet des paramètres opératoires sur le transfert des ions Cd^{2+} de la phase source vers la phase réceptrice. Dans un premier temps, les effets des paramètres liés aux phases aqueuses source et réceptrice et en particulier le volume de ces deux phases aqueuses, ainsi que la nature et la concentration de ces dernières ont été examinées. Dans un deuxième temps, les effets des paramètres liés au procédé microfluidique en l'occurrence, le débit de circulation des solutions aqueuses, la géométrie des microcanaux ont été optimisés.

IV.4.1. Paramètres liés aux deux phases aqueuses

IV.4.1.a. Influence du volume des phases aqueuses source et réceptrice

Le transport de Cd (II) à travers la membrane constituée de CTA-2-NPOE-Aliquat 336 a été réalisé dans la cellule microfluidique avec des volumes des deux phases aqueuses source et réceptrice variables. Le débit de circulation des solutions, en circuit fermé, pour chacune des deux phases aqueuses, dans des tubes en tygon de 1,02 mm de diamètre a été maintenu constant et égal à 0.6 mL/min.

➤ *Variation du volume des deux phases*

Dans un premier temps, nous avons mené des expériences de transport en utilisant le même volume pour les deux phases aqueuses. Le tableau IV.2 rassemble les valeurs du taux de Cd (II) transporté de la phase aqueuse source vers la membrane et de la membrane vers la phase aqueuse réceptrice après un temps de transport égal à 8h.

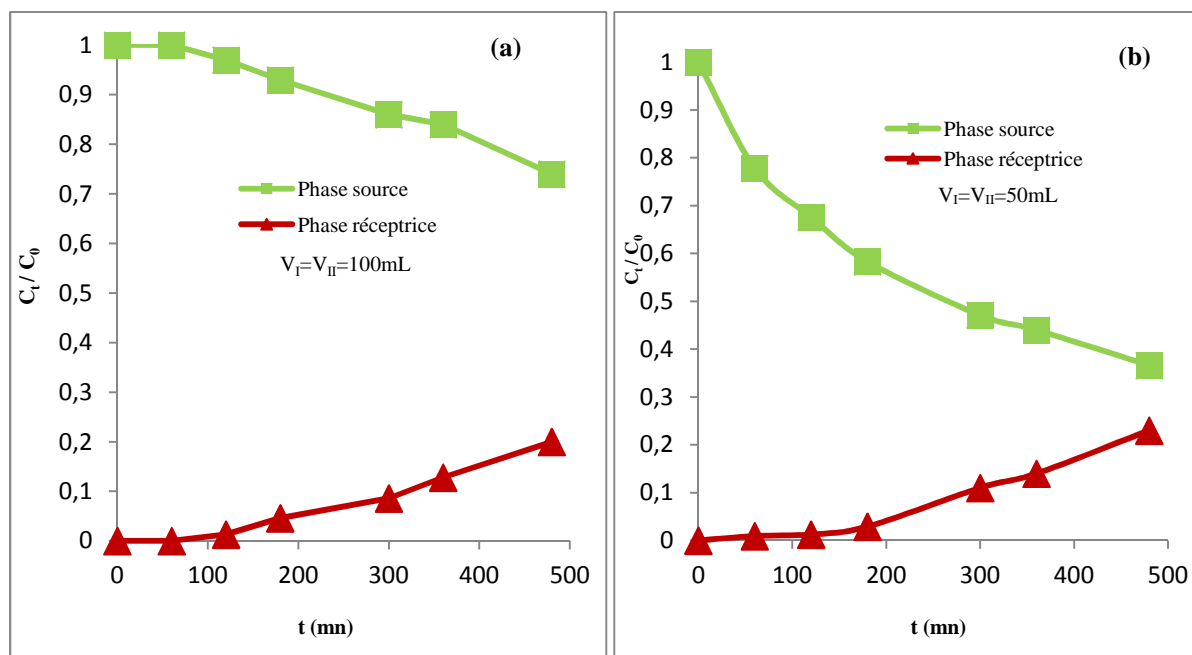
Tableau IV.2: Effet du volume de la phase source et réceptrice sur le transport du Cd. Phase source: $[\text{CdCl}_2] = 10^{-4}\text{M}$, $[\text{NaCl}] = 1\text{M}$, pH 5.5. Phase réceptrice: 0,5M HClO_4 , Membrane MPP: TAC + 0.3 mL+2-NPOE+ 0,3 mL de l'Aliquat 336, $t = 8\text{h}$, débit phase source = débit phase réceptrice = $0,6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Volume (ml)	Phase membrane (%)	Phase Réceptrice (%)
$V_S = V_R = 100$	25	19
$V_S = V_R = 50$	63	23,5
$V_S = V_R = 25$	88	36
$V_S = V_R = 15$	95	40

L'analyse des résultats du tableau IV.2 montre que, pour le même volume des deux phases source et réceptrice, la quantité de Cd (II) extraite de la phase source vers la membrane est nettement plus importante que la quantité extraite de la membrane vers la phase réceptrice. La quantité de Cd (II) extraite dans les deux phases aqueuses est d'autant plus importante que le volume des deux phases est petit. A la valeur du volume $V_{source} = V_{réceptrice} = 15mL$, la quantité de Cd (II) extraite, après 8 heures de transport, est de 95% dans la membrane et dont seul 40% de 95% passe dans la phase réceptrice. Autrement dit 55% de Cd (II) sont retenus dans la membrane.

La figure IV.8 représente les courbes $C_t/C_0 = f(t)$ (rapport de la concentration de Cd à l'instant t sur la concentration de Cd initiale en fonction du temps) des expériences de transport des ions Cd^{2+} dans la MPP réalisées à différents volumes des phases aqueuses d'alimentation et réceptrice.

Les figures IV.8 a et b montrent que le rapport C_t/C_0 dans les phases source (I) et réceptrice (II) varie faiblement pendant les trois premières heures de transport pour les volumes de phases aqueuses de 100 et 50 mL. Nous remarquons également que le rapport C_t/C_0 dans les deux phases aqueuses I et II varie très faiblement pendant toute la durée du transport (8h). Une quantité importante du cadmium est accumulée dans la membrane.



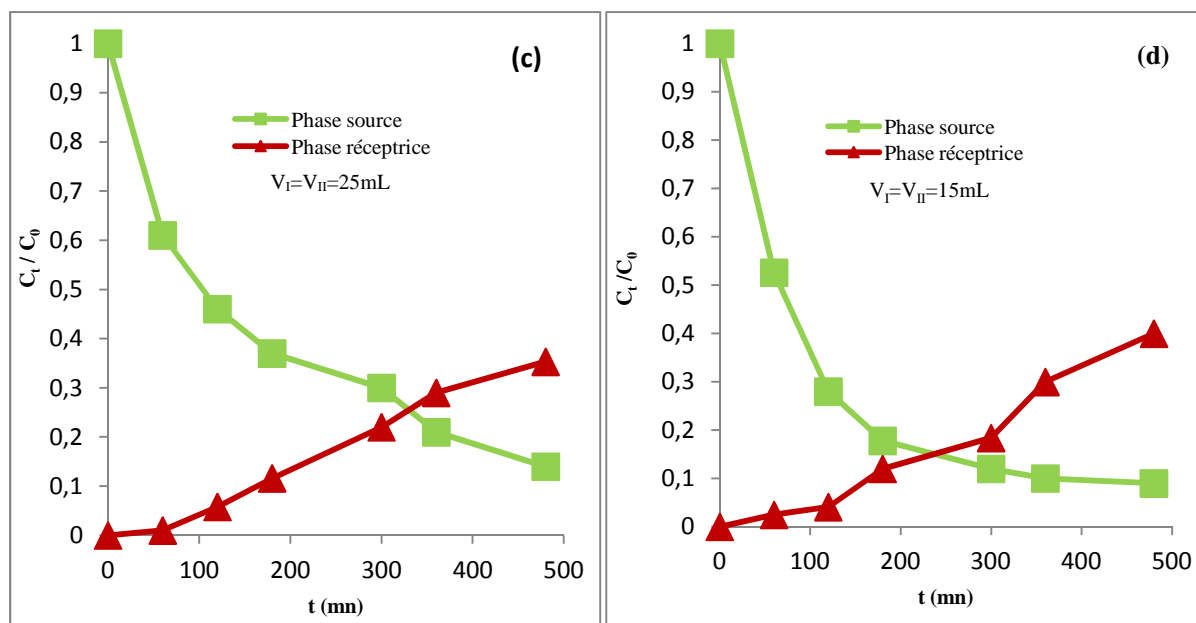


Figure IV.8: Effet du volume des deux phases sur le transport du cadmium.

Phase Source : $10^{-1}\text{mM CdCl}_2/\text{NaCl } 1\text{M}$, $\text{pH}=5.5$. Phase réceptrice: HClO_4 $0,5\text{M}$,
 membrane: $\text{TAC} + 0.3 \text{ mL (2-NPOE)} + 0,3 \text{ mL d'Aliquat 336}$, $t= 8 \text{ h}$.

(a) $V_s=V_r= 100\text{mL}$, (b) $V_s=V_r= 50\text{mL}$, (c) $V_s=V_r= 25\text{mL}$, (d) $V_s=V_r= 15\text{mL}$

Débit phase source = débit phase réceptrice = $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pour les expériences de transport réalisées à des volumes de phases aqueuses d'alimentation et réceptrice plus petits (25 mL et 15mL), les courbes $C_t/C_0 = f(t)$ des figures IV.8 (c) et (d) montrent que le rapport C_t/C_0 de la phase source décroît rapidement et que celui de la phase réceptrice accroît plus rapidement. Dans les deux cas, un état stationnaire semble être atteint après 5 heures et 4 heures de transport respectivement.

Ce résultat montre que le transport du cadmium dépend du volume des deux phases (source et réceptrice) et la réduction du volume des deux phases aqueuses favorise l'extraction membranaire du cadmium dans le dispositif microfluidique.

Selon l'équilibre (1) d'extraction du cadmium par l'extractant Aliquat 336, nous avons 1 mole d'extractant qui réagit avec 1 mole d'ions Cd^{2+} .

La meilleure extraction du cadmium obtenue lorsque le volume des phases aqueuses I et II est égal à 15 mL s'explique par le fait que lorsque le volume diminue, le nombre de moles d'Aliquat 336 augmente de 10 fois par rapport au nombre de moles de Cd et la complexation d'une plus grande quantité de Cd se trouve ainsi favorisée. Par contre, lorsque le volume des phases I et II est plus grand (100 mL), le nombre de mole d'Aliquat 336 n'est que de une fois

plus grand par rapport au nombre de moles de Cd, la quantité de Cd extraite est donc beaucoup moins importante dans ce cas.

Afin d'améliorer le temps et le rendement d'extraction du cadmium, des expériences ont été menées avec des volumes des phases aqueuses plus petits ($V_S=V_R=8$ mL) tout en maintenant le débit de circulation des solutions égal à 0,6 mL/min de chacune des deux phases source et réceptrice. Sur la figure IV.9, nous avons représenté l'évolution du pourcentage de Cd dans les deux phases aqueuses en fonction du temps de transport. Nous observons que le transport du Cd de la phase aqueuse source vers la membrane est quantitatif (80%) et se fait en 1 heure de transport. En revanche, la réextraction du cadmium de la membrane vers la phase aqueuse réceptrice est très faible (11%), le cadmium est quasiment bloqué dans la membrane et ce n'est qu'après 6 heures de transport que la réextraction du cadmium dans la phase réceptrice croît régulièrement pour atteindre 42 % après 8 heures de transport.

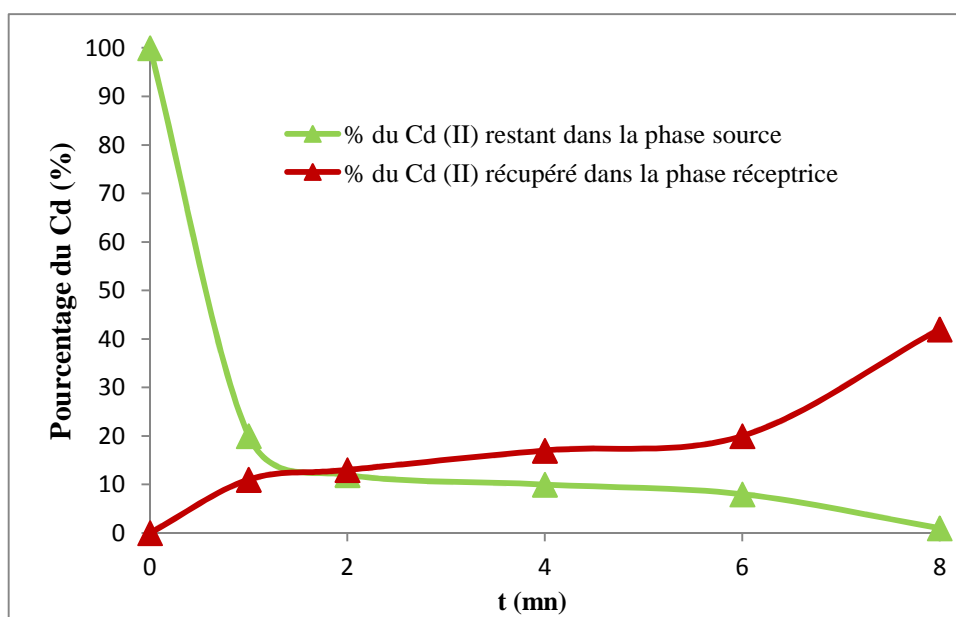


Figure IV.9: Effet du volume des deux phases sur l'évolution du rendement d'extraction du cadmium en fonction du temps. Phase source: 10^{-1} mM $\text{CdCl}_2/\text{NaCl}$ 1M, pH=5.5. Phase réceptrice: HClO_4 0,5M, membrane: TAC+0,3 mL (2-NPOE) + 0,3 mL d'Aliquat 336, $t=8$ h. $V_S=V_R=8$ mL, débit phase source = débit phase réceptrice = $0,6$ mL.min $^{-1}$.

IV.4.1.b. Effet de la concentration de NaCl dans la phase source sur le transport du Cd

Comme nous venons de le voir précédemment, les ions Cd^{2+} sont extraits par les extractants basiques tel que l'Aliquat 336 sous une forme anionique $CdCl_3^-$. La formation de l'espèce $CdCl_3^-$ dans la phase aqueuse source dépend de la concentration en ion Cl^- et de la présence du sel de fond NaCl.

Pour étudier l'influence de la concentration en chlorure dans la phase aqueuse d'alimentation sur le transport du cadmium vers la phase réceptrice via la membrane polymère plastifiée, des expériences ont été effectuées avec des solutions de cadmium à 0,1mM et à des concentrations en chlorure (NaCl) égales à 0 ; 0,5 ; 1 et 2M. Le débit des deux phases est fixé à 1 mL.min⁻¹. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure VI.10 sous forme d'histogrammes. En absence de NaCl, jouant le rôle d'effet d'ions communs, l'extraction du cadmium sous forme anionique $CdCl_3^-$ dans la phase réceptrice est quasiment nulle. En présence de NaCl, le cadmium est extrait de la phase aqueuse source vers la phase réceptrice car NaCl favorise la formation de $CdCl_3^-$. Le taux d'extraction augmente lorsque la concentration en NaCl devient égale ou supérieure à 1M.

Ce résultat corrobore à ceux de S. Adelung et al. [10] obtenus lors de l'extraction de Cd(II) et Zn (II) dans un dispositif conventionnel par une membrane PVC/Aliquat 336 à partir de solutions contenant du NaCl à des concentrations variables (0 à 3 M). Ils ont remarqué qu'une extraction importante de Cd(II) et Zn (II) est obtenue à une concentration en NaCl égale à 1M et que ces deux métaux sont extraits sous forme de complexe anionique $CdCl_3^-$.

Nous avons alors fixé la concentration en NaCl égale à 1M dans toutes les expériences de transport du cadmium réalisées.

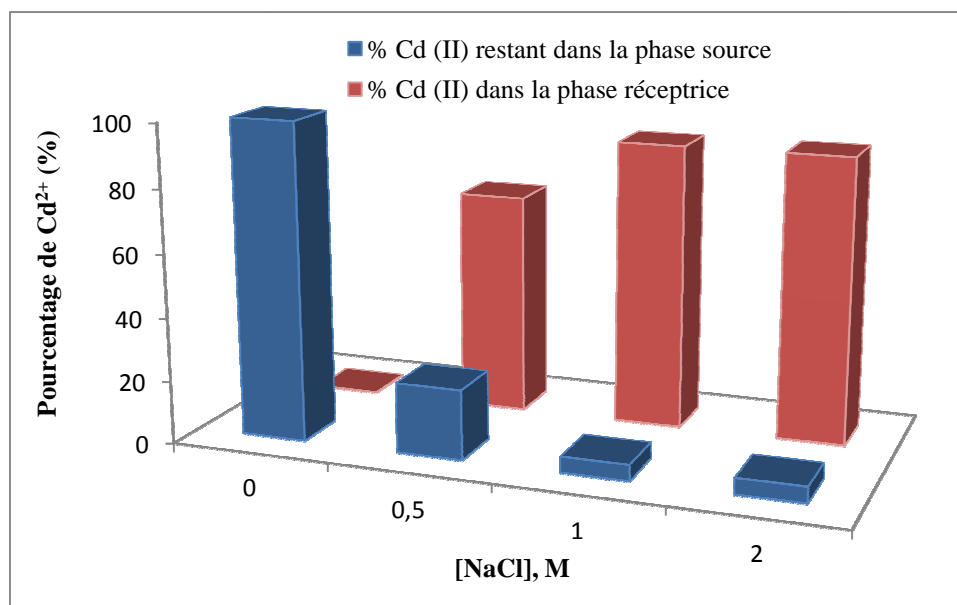


Figure IV.10: Effet de la concentration de NaCl sur le pourcentage de Cd^{2+} dans les deux phases aqueuses. Phase source (15mL): 10^{-1} mM $\text{CdCl}_2/\text{NaCl}$ 1M, pH=5.5. Phase réceptrice (15mL): HClO_4 0.5M, membrane MPP, débit = $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $t=8\text{h}$.

IV.4.1.c. Influence de la composition de la phase réceptrice

Nous avons étudié l'influence des acides HCl, HClO_4 et HNO_3 à 0,5M et celle de H_2O sur le transport des ions Cd^{2+} à travers la MPP. Les résultats sont présentés sur la figure IV.11. Les histogrammes correspondant aux variations du facteur d'enrichissement en fonction de la nature de l'acide de la phase réceptrice montrent que l'acide HClO_4 conduit à un taux d'extraction du Cd nettement plus élevé qu'en présence des acides HCl et HNO_3 et celui de H_2O . La récupération de Cd dans le cas de HCl est défavorable, car HCl génère des chlorures dans la phase réceptrice.

La meilleure efficacité d'extraction par HClO_4 est due à la plus forte tendance de cet acide à protonner les amines telle que l'aliquat 336 que celle d'autres anions acides comme Cl^- et NO_3^- en raison de la petite taille de leur rayon hydraté qui varie dans l'ordre $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ [11].

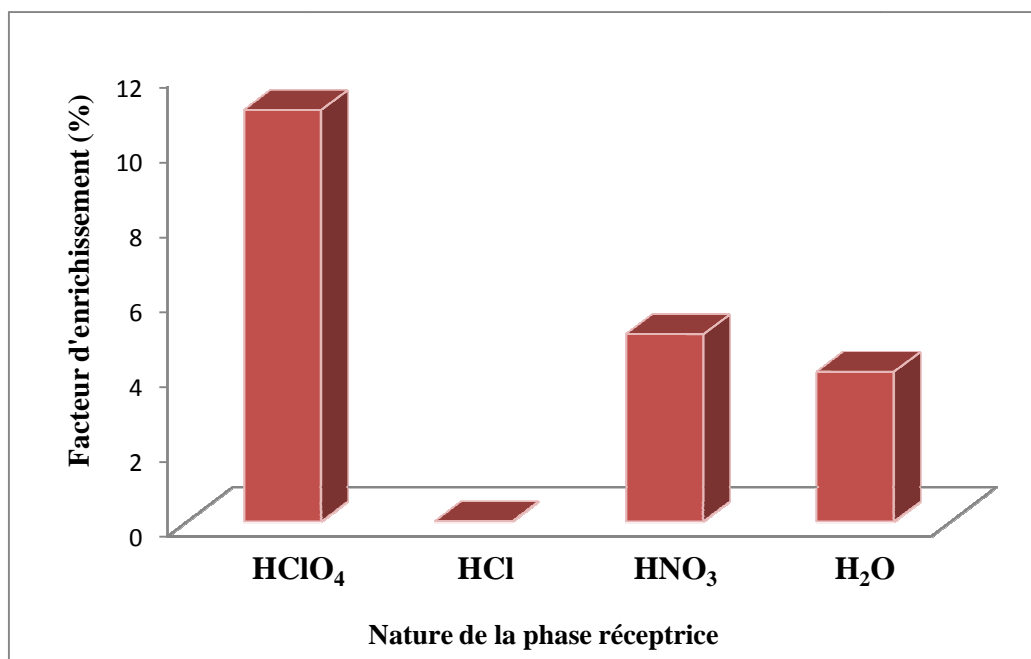


Figure IV.11: Variation du facteur d'enrichissement en fonction de la nature de la phase réceptrice (15 mL): HClO_4 (0,5 M), HCl (0,5 M), HNO_3 (0,5 M), H_2O . Phase source: 15 mL CdCl_2 à 10^{-1} mM dans NaCl 1M, $\text{pH} = 5,5$; débit des deux phases: $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, temps d'extraction: 1h

IV.4.1.d. Influence de la concentration en HClO_4

Pour étudier l'influence de la concentration en HClO_4 dans la phase réceptrice sur l'efficacité du transport du cadmium, des expériences ont été réalisées en variant les concentrations en acide perchlorique (HClO_4) de 0,1 à 2 M. Sur la figure IV.12 sont représentés les pourcentages de Cd restant et extrait dans les phases aqueuses source et réceptrice respectivement. On note que l'élévation de la concentration de HClO_4 de 0,1 à 2M s'accompagne d'une légère augmentation de la quantité de Cd extraite dans la phase réceptrice pour atteindre une valeur maximale de 43% à partir de 0,5M en HClO_4 .

Cette concentration a donc été choisie pour la suite des expériences de transport du cadmium.

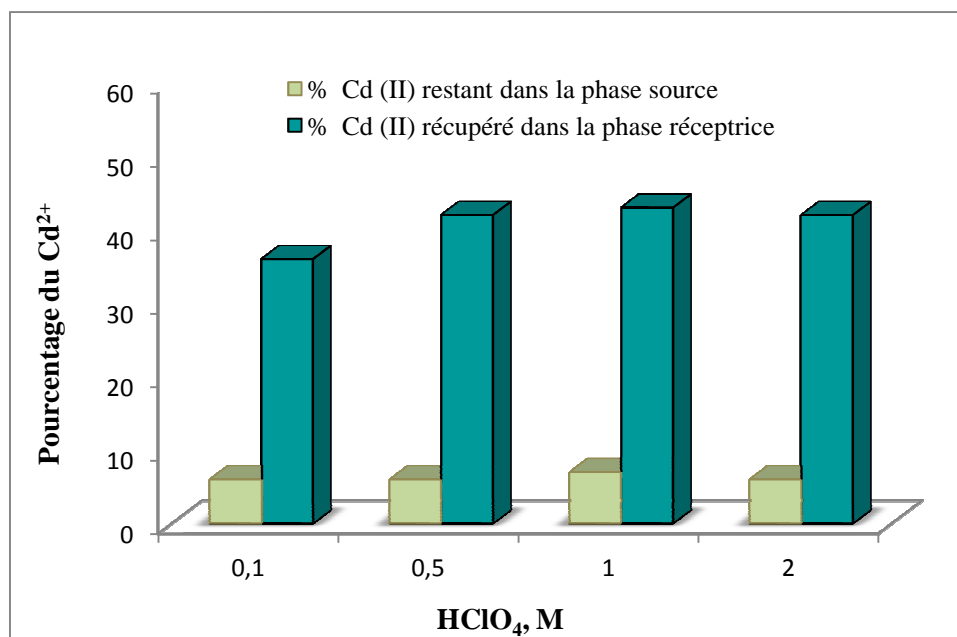


Figure IV.12: Influence de la concentration de HClO_4 sur la récupération du Cd(II) . 15 mL de la phase source: $\text{CdCl}_2 10^{-4}$ M dans NaCl 1M à $\text{pH} = 5,5$, 15 mL de la phase accepteur: HClO_4 à différentes concentrations, $t = 8\text{h}$, débit $= 0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

IV.4.2. Paramètres liés au procédé microfluidique

IV.4.2.a. Effet du diamètre des tubes sur le transport du Cd(II)

Le diamètre des tubes de circulation des solutions des deux phases source et réceptrice est un paramètre qui joue un rôle primordial dans le transport du cadmium. Nous avons étudié ici le transport du Cd dans une cellule microfluidique de surface égale à $1,64 \text{ cm}^2$ en utilisant trois tubes de diamètre différents (1,33; 1,02 et 0,76 mm) avec un débit de circulation des deux solutions maintenu constant et égal à $0,6 \text{ mL}/\text{min}$.

D'après les résultats du tableau IV.3, nous remarquons que les pourcentages de Cd (II) extrait de la phase source vers la membrane et de la membrane vers la phase réceptrice diffèrent et que le meilleur rendement est obtenu lorsque le diamètre du tube est égal à 1,02 mm. Nous pouvons remarquer également que l'extraction de Cd de la phase source vers la membrane est quantitative est ce, quelle que soit le diamètre du tube. Par contre, la réextraction de Cd de la membrane vers la phase réceptrice demeure très faible et une importante quantité de Cd reste accumulée dans la membrane.

Lorsque le diamètre du tube en tygon est plus grand (1,33 mm), le volume de solution aqueuse est beaucoup plus grand pour circuler dans les microcanaux de la cellule.

Dans la suite de ce travail, le tube de diamètre 1,02 mm sera maintenu dans toutes les expériences de transport.

Tableau IV.3: Influence du diamètre des tubes sur le pourcentage du transport du Cd. Phase Source: $10^{-1}mM$ $CdCl_2/NaCl$ $1M$ ($pH=5.5$). Phase réceptrice: $HClO_4$ $0.5M$, membrane: TAC+ 0.3 ml (2-NPOE) + $0,3$ mL d'Aliquat 336. Débit phase source=débit phase réceptrice = 0.6 mL.min⁻¹, $V_S = V_R = 15$ ml, $t=8$ h

Diamètre (mm)	1.33	1.02	0.76
% du Cd (de la phase source vers la membrane)	75%	95%	80%
% du Cd dans la phase réceptrice	24%	40%	20%
% du Cd retenu dans la membrane	51%	55%	60%

IV.4.2.b. Influence du débit des solutions alimentation et réceptrice

La valeur du débit de circulation des solutions aqueuses source et réceptrice dans les microcanaux de la cellule microfluidique est un paramètre déterminant sur la quantité de Cd extraite par la membrane de la phase source vers la phase réceptrice.

Afin d'apprécier l'influence du débit de circulation des solutions aqueuses sur l'efficacité d'extraction du Cd, nous avons, d'abord, réalisé des expériences de transport en faisant circuler les solutions dans les deux phases aqueuses avec un même débit, puis nous avons fait varier les débits entre les deux phases.

a) Pourcentage d'extraction de Cd avec même débit de phase I et phase II

Sur la figure IV.13 sont représentés les histogrammes de la quantité de cadmium restant dans la phase source (I) et le facteur d'enrichissement (FE) du Cd dans la phase réceptrice (II) pour un temps de transport de 1 heure. Ces histogrammes montrent que, pour des mêmes valeurs de débit de circulation des phases aqueuses I et II, l'extraction du cadmium de la phase source vers la membrane et de la membrane vers la phase réceptrice reste très faible, elle augmente progressivement lorsque le débit dans les deux phases aqueuses I et II augmente de 0,1mL/min à 2mL/min puis devient constant pour le débit à 3 ml/min. Le maximum du FE de Cd obtenu est de 11% pour un débit de 2mL/min.

Comme le montre la figure IV.13, ce faible pourcentage d'extraction du cadmium s'explique par la forte rétention observée dans la membrane (36%) au cours de la première heure de transport dont les résultats sont présentés sur la figure IV.7.

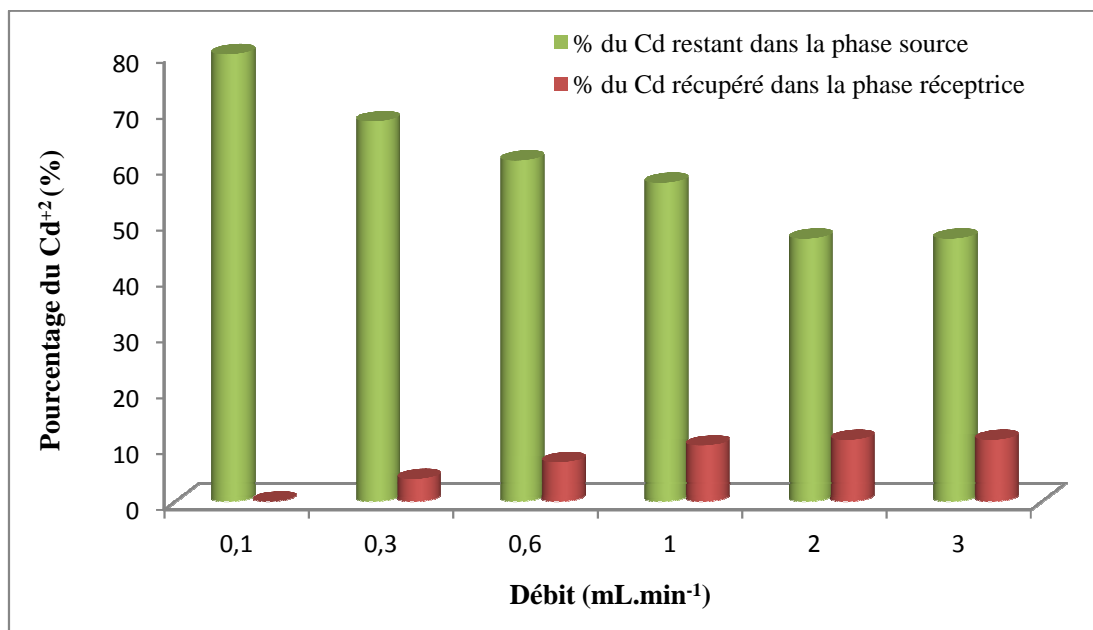


Figure IV.13: Pourcentage de Cd^{2+} présent dans la phase source et réceptrice avec un débit identique pour les deux phases. Phase source: 15 mL de CdCl_2 10^{-1} mM/NaCl 1M à pH= 5.5; phase réceptrice: 15 mL de HClO_4 à 0.5 M. Temps d'extraction: 1h.

Afin d'augmenter le facteur d'enrichissement du Cd pour atteindre une valeur optimale, nous avons mené une expérience de transport pendant six heures. Sur la figure IV.14 sont représentés les histogrammes du pourcentage de Cd restant dans la phase aqueuse source et celui extrait dans la phase aqueuse réceptrice après un temps de transport égal à six heures.

Les résultats montrent que l'extraction du Cd dans la phase réceptrice atteint une valeur maximale de 90% après 6 heures de transport. Ce procédé d'extraction est donc efficace mais reste limité par la rétention de la membrane lors des premières heures de l'extraction.

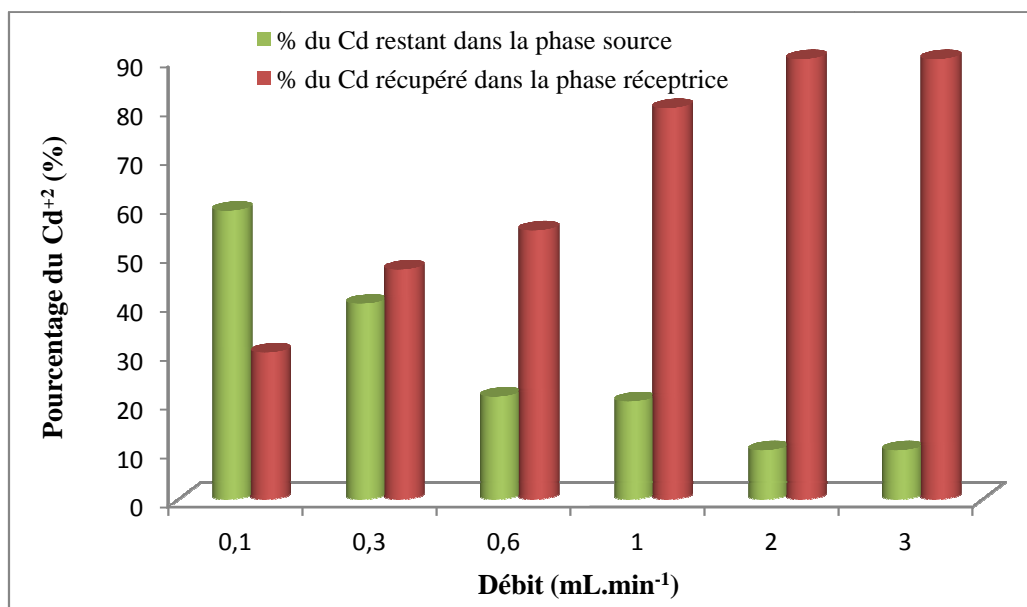


Figure IV.14: Effet du débit des phases source et réceptrice sur le pourcentage de transport du Cd. Phase source (15 mL): 10^{-4}M CdCl_2 , 1M NaCl, pH 5.5. Phase réceptrice (15mL): HClO_4 0.5M, membrane: TAC+ 0.3 mL (2-NPOE) + 0,3 mL d'Aliquat 336, $t= 6\text{h}$.

Il faudrait donc trouver des valeurs du débit des deux phases I et II qui permettent d'améliorer le facteur d'enrichissement (FE) et de réduire le temps de transport.

b) Facteur d'enrichissement de Cd avec débit différent entre les phases I et II

Des expériences d'extraction sur 8 heures ont été menées en faisant circuler les solutions dans les phases aqueuses source et réceptrice à des débits variables par deux pompes péristaltiques. Dans un premier cas, le débit de la phase réceptrice (II) est maintenu constant et égal à 1 mL/min tandis que le débit de la phase source (I) est variable (0,3; 0,6; 1 et 2 mL/min) (figure IV.15). Dans un deuxième cas, le débit de la phase source est maintenu constant (1mL/min) et celui de la phase réceptrice est variable (0,1 à 1 mL/min) (figure IV.16).

D'après les histogrammes des figures IV.15 et IV.16, il apparaît que dans les deux cas, le rapport C_t/C_0 dans la phase réceptrice est faible pour de faibles valeurs du débit, il augmente au fur et à mesure que le débit variable de l'une des phases augmente de 0,1mL/min à 1mL/min.

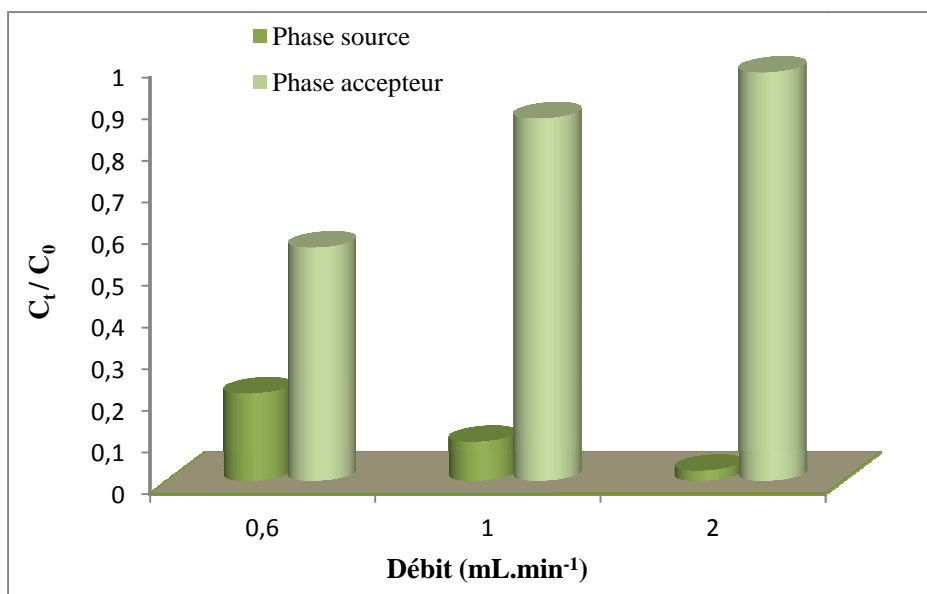


Figure IV.15: Débit de la phase accepteur constant (1 mL/min): variation du débit de la phase source (0,6; 1 et 2 mL/min). Phase source (15 mL): 10^{-1} mM $\text{CdCl}_2/\text{NaCl}$ 1M, phase réceptrice (15mL): HClO_4 0.5M. Membrane: TAC+ 0,3 ml (2-NPOE) + 0,3 mL d'Aliquat 336, $t= 8h$.

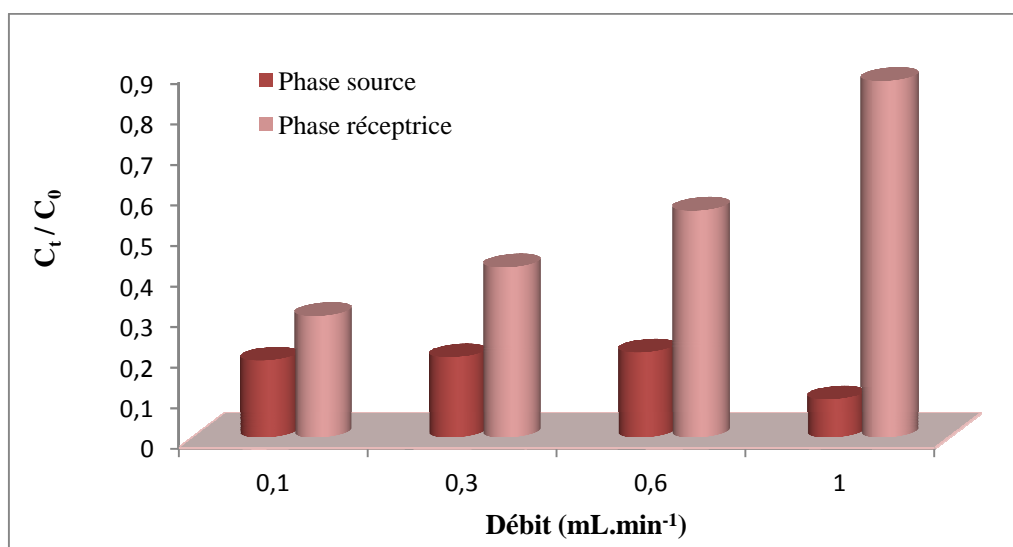


Figure IV.16: Débit de la phase source constant (1 mL/min): variation du débit de la phase réceptrice (0,1; 0,3; 0.6 et 1 mL/min). Phase source (15 mL): 10^{-1} mM $\text{CdCl}_2/\text{NaCl}$ 1M, phase réceptrice (15mL): HClO_4 0,5M. Membrane: TAC+ 0.3 ml (2-NPOE) + 0,3 mL d'Aliquat 336, $t= 8h$.

Sur la figure IV.17, nous avons représenté les courbes de l'évolution du pourcentage d'extraction du Cd cette fois ci obtenus au bout de 1 heure de transport en fonction de la variation du débit dans les trois cas suivants :

- Variation du pourcentage d'extraction de Cd à **débit identique pour les deux phases** (courbe a).
- Variation du pourcentage d'extraction de Cd à **débit constant de la phase source** (1 mL/min) et à **débit variable de la phase réceptrice** (0,1 à 2 mL/min) (courbe b).
- Variation du pourcentage d'extraction de Cd à **débit constant de la phase réceptrice** (1 mL/min) et à **débit variable de la phase source** (0,1 à 2 mL/min) (courbe c).

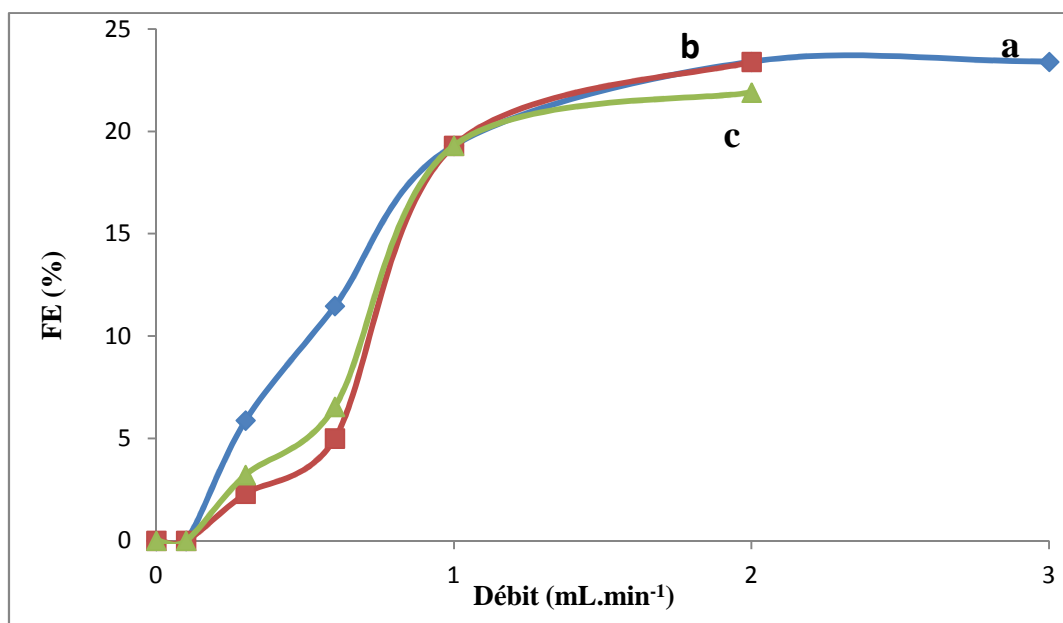


Figure IV.17: Facteur d'enrichissement en fonction du débit, a) débit identique pour les deux phases, b) variation du débit du donneur, c) variation du débit de l'accepteur. Phase source 15 mL CdCl_2 10^{-1} mM/ NaCl 1M, pH=5,5; phase réceptrice: 15 mL HClO_4 à 0,5M $t=1h$.

Les résultats montrent que, dans les trois cas, le pourcentage d'extraction du Cd est plus important lorsque les débits des deux phases sont égaux et ce pourcentage est d'autant plus élevé que les valeurs du débit sont élevées. Le maximum d'extraction du Cd est obtenu lorsque le débit dans les deux phases est égal à 2 ou 3 ml/min dans les trois cas. Pour des débits inférieurs à 1ml/min, le pourcentage d'extraction du Cd est faible. Cette diminution du pourcentage d'extraction peut être due au fait que les pressions exercées de

part et d'autre de la membrane sont différentes, et peuvent induire pour les faibles débits une déformation des canaux de diffusion du métal dans la membrane et réduire ainsi ses performances (figure IV.18).

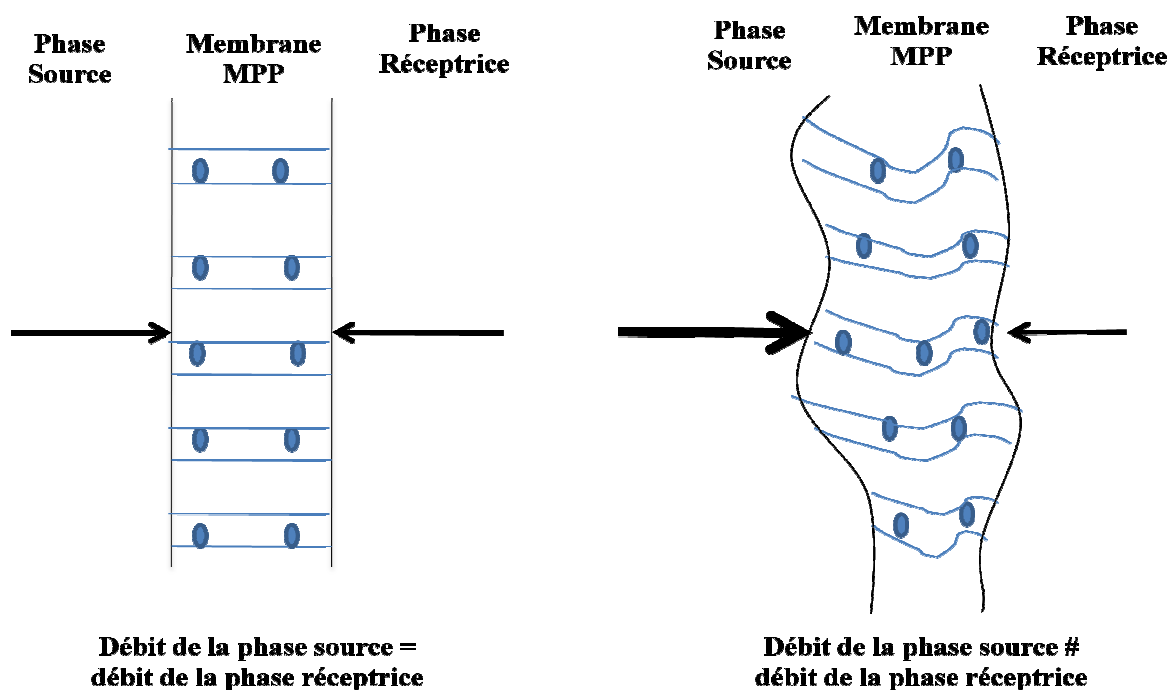


Figure VI.18: Schématisation du transport du Cd à travers une MPP en fonction du débit entre les phases sources et réceptrice.

Ces expériences permettent de conclure qu'il est préférable de travailler avec des mêmes débits de circulation des solutions aqueuses source et réceptrice d'au moins 1 mL/min.

IV.4.2.c. Effet de la géométrie de la cellule à multicanaux

La géométrie des canaux de la cellule de transport est un paramètre prépondérant sur l'efficacité du transport du cadmium à travers la membrane polymère plastifiée.

Afin d'étudier l'effet de ce paramètre, nous avons mené une étude de transport du cadmium dans une deuxième cellule présentant des caractéristiques géométriques différentes de celle utilisée précédemment.

Les caractéristiques des deux cellules déjà données dans le chapitre II (tableau II.5 page 65) sont reprises dans le tableau IV.4 .

Tableau IV.4: Dimensions caractéristiques des cellules en serpentin avec des canaux de géométrie différente

	Largeur (mm)	Longueur totale (mm)	Profondeur (mm)	Surface (cm^2)	Volume (μl)
Cellule 1	1	164	1	1.64	164
Cellule 2	2	77	1	1.54	154

La figure IV.19 représente les deux types de cellules de géométrie des microcanaux en serpentin différentes.

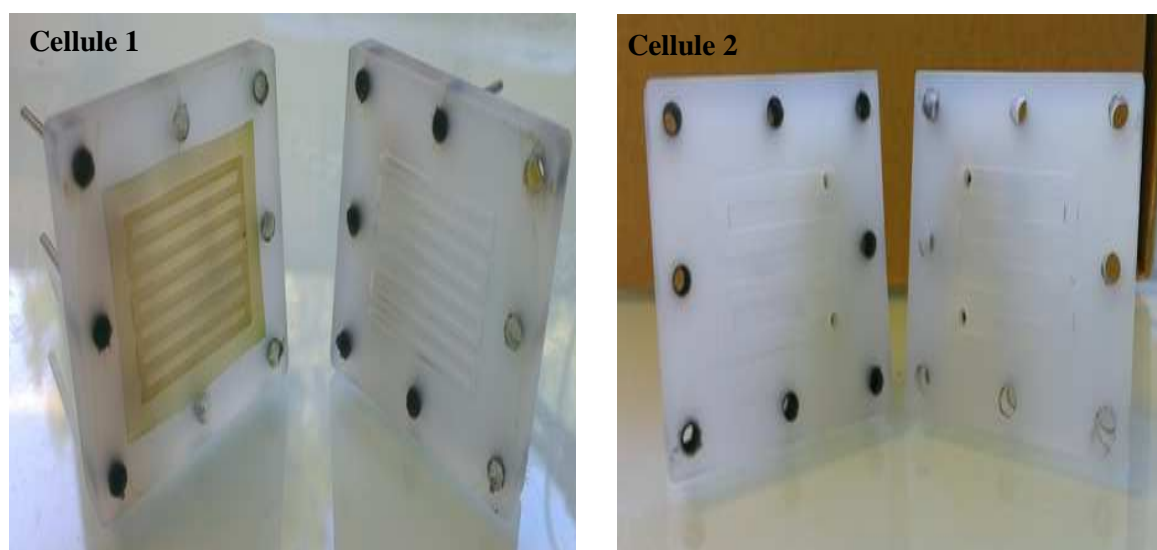


Figure IV.19: Photographies des cellules microfluidique en serpentin avec des canaux microfluidique de différentes dimensions utilisées dans ce travail.

Sur la figure IV.20 sont représentés la variation du rapport C_t/C_0 dans la phase d'alimentation et réceptrice en fonction du temps de transport. On constate que la valeur du pourcentage obtenue dans la phase réceptrice est nettement supérieure avec la première cellule (90%) contre 66% dans la cellule 2, donc le cadmium extrait diminue de 25%, du fait

que la surface de contact, la longueur et le volume des canaux de cette cellule sont plus grands que ceux de la deuxième cellule.

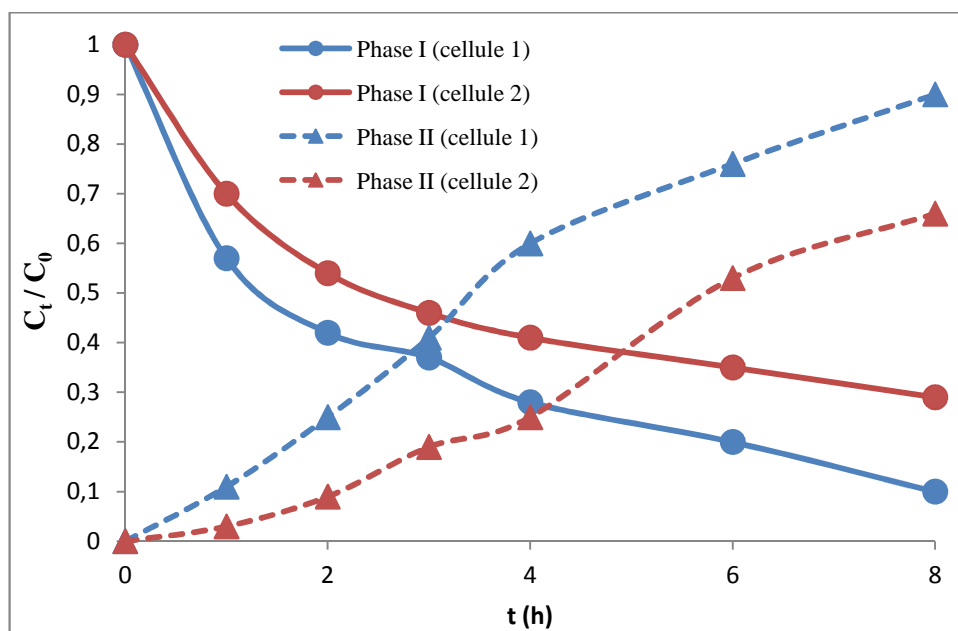


Figure IV.20: Evolution de la fraction du Cd présent dans la phase d'alimentation et réceptrice en fonction du temps, phase source 15 mL CdCl_2 10^{-1} mM/ NaCl 1M à pH=5,5; phase réceptrice: 15 mL HClO_4 0,5 M, $t=8$ h. Débit = $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

IV.5. Comparaison du transport de Cd entre cellule microfluidique et cellule conventionnelle

Le plus grand nombre de travaux sur le transport des ions Cd^{2+} à travers les membranes d'affinité par l'Aliquat 336 [7-8] ont été réalisés dans un dispositif expérimental conventionnel. L'efficacité de l'extraction des ions Cd^{2+} avec la cellule microfluidique a donc été comparée par rapport à celle de la cellule conventionnelle. Les expériences de transport ont été réalisées avec l'aliquat 336 confiné dans la MPP et dans les conditions suivantes :

CELLULE A MICROCANAU (CELLULE 1)

<i>Phase I</i>	<i>Membrane</i>	<i>Phase II</i>
Cd^{2+} :0,1mM	CTA /2-NPOE /Aliquat 336	HClO_4 0,5M
NaCl 1M	Surface = 1,64cm ²	Débit = variable
pH=5,5		Volume = 15mL
Débit= variable		
Volume = 15mL		

CELLULE A DEUX COMPARTIMENTS

<i>Phase I</i>	<i>Membrane</i>	<i>Phase II</i>
Cd^{2+} :0,1mM	CTA / 2-NPOE/ Aliquat 336	HClO_4 0,5M
NaCl 1M	Surface = 3,14cm ²	Agitation = 900tr/min
pH=5,5		Volume =25mL
Agitation= 900tr/min		
Volume =25mL		

Les figures IV.21 et IV.22 montrent les résultats des transports réalisés pour chacune des cellules (microfluidique et conventionnelle).

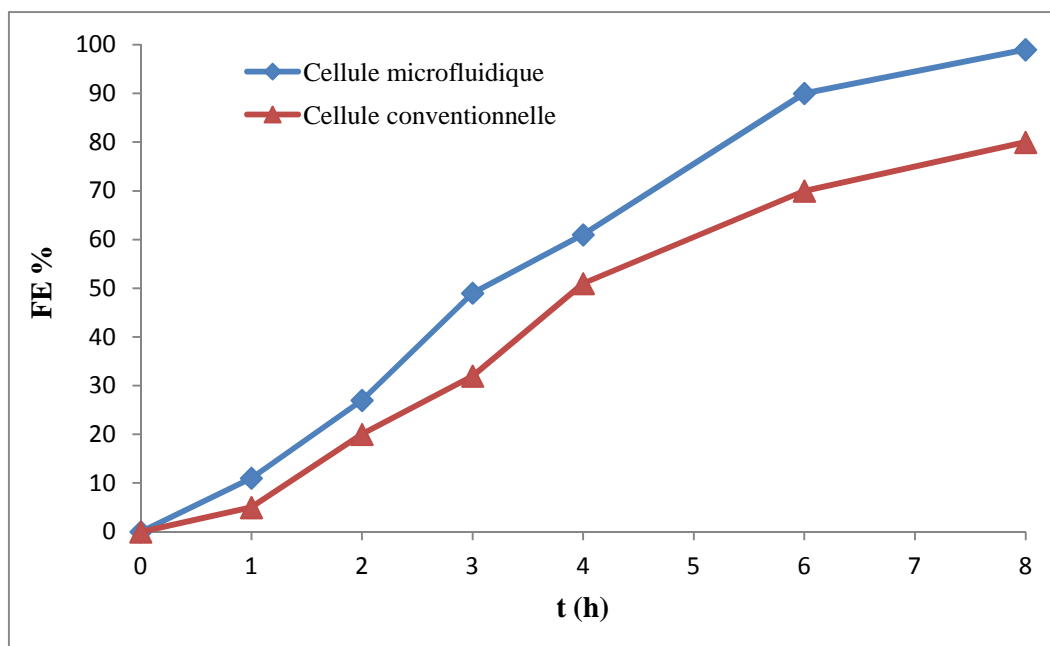


Figure IV.21: Facteur d'enrichissement en fonction du temps obtenu pour la cellule microfluidique et conventionnelle. Phase source: CdCl_2 10^{-1} mM dans NaCl 1M à $\text{pH}=5,5$; phase réceptrice: 0,5 M HClO_4 . Débit des deux phases dans la cellule microfluidique = $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

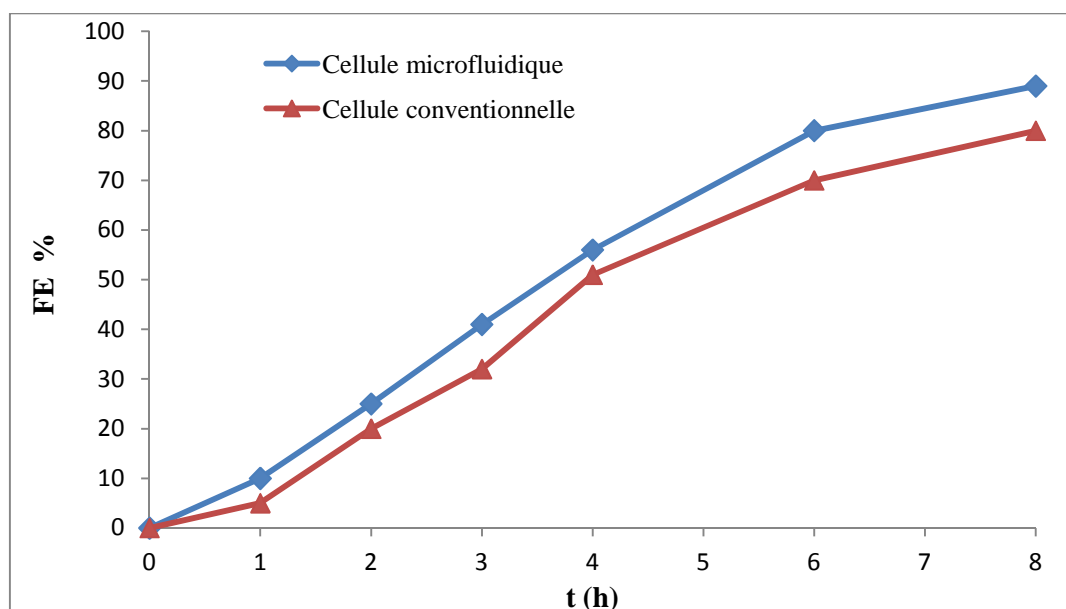


Figure IV.22: Facteur d'enrichissement en fonction du temps obtenu pour la cellule microfluidique et conventionnelle. Phase source: CdCl_2 10^{-1} mM dans NaCl 1M à $\text{pH} = 5,5$; phase réceptrice: 0,5 M HClO_4 . Débit des deux phases dans la cellule microfluidique = $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

On remarque que, dans les deux cas, les meilleurs résultats sont obtenus avec la cellule à microcanaux et lorsque le débit des deux phases aqueuses source et réceptrice est égal à 3 mL/min. Bien que le pourcentage des ions Cd^{2+} extrait dans la phase réceptrice, après un temps de transport de 1 heure dans les cellules à microcanaux et à deux compartiments n'est que de 11% et 5% respectivement, il apparaît tout de même que le taux d'extraction dans la cellule à microcanaux est deux fois plus élevé. En plus, après huit heures de transport, le pourcentage de Cd^{2+} extrait dans la phase réceptrice atteint 100% dans la cellule à microcanaux contre 80% dans la cellule à deux compartiments (conventionnelle). Ceci montre que la microextraction du Cd est plus efficace que l'extraction classique. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation du rapport S/V dans le cas de la cellule microfluidique qui est égal à 10 cm^{-1} contre $0,12 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de la cellule conventionnelle (tableau IV.5) Ce rapport élevé favorise les facteurs d'enrichissement et diminue le temps d'extraction [12-13].

Tableau VI.5: Effet de la miniaturisation sur le rapport surface/volume

	Surface (S) cm^2	Volume (V) cm^3	Rapport S/V (cm^{-1})
Cellule conventionnelle	3,14	25	0,12
Cellule microfluidique	1,64	0,164	10

IV.6. Etude de la stabilité de la MPP dans la cellule à microcanaux

Le plus grand avantage qu'offrent les MPP est leur stabilité élevée au cours du temps [5,10,14]. La stabilité de la MPP a été étudiée dans les conditions opératoires que nous avons optimisées précédemment avec la cellule à microcanaux. La membrane a été maintenue entre les deux supports de la cellule à microcanaux sans jamais être retirée durant tout le temps de l'étude de la stabilité. Nous avons seulement rincé la membrane entre chaque expérience de transport, en faisant circuler de l'eau distillée dans les microcanaux, puis du HClO_4 pour éliminer toute trace de cadmium dans la membrane. Cette opération a été renouvelée après chaque expérience (cycle) de transport. Des prélèvements ont été effectués toutes les 4h et 8 heures dans les deux phases aqueuses et la quantité de Cd extraite est dosée par SAA. Cette membrane a été utilisée pendant 16 jours consécutifs sans que celle-ci perde de son efficacité. Les résultats (figure IV.23) montrent que le pourcentage de Cd récupéré reste constant avec le nombre de cycle d'utilisation.

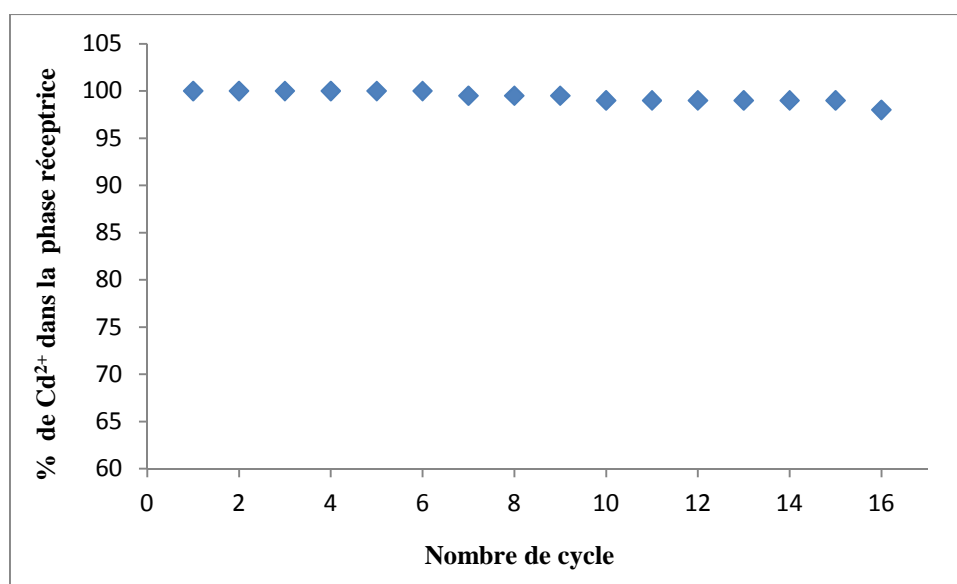


Figure IV.23: Evolution du pourcentage du Cd (II) récupéré en fonction du nombre de cycles d'utilisation. Solution source: 15 mL de CdCl_2 0,1 mM dans NaCl 1M, solution réceptrice: 15 mL de HClO_4 à 0.5M; Membrane: MPP, débit des deux phases $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

IV.7. Transport compétitif de Cd^{2+} à partir d'un mélange Cd-Zn-Pb par la MPP

Une étude ponctuelle du transport de Cd à partir d'un mélange Cd-Zn-Pb par la MPP dans la cellule à microcanaux a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales optimales de la composition de la membrane et de celle des phases aqueuses d'alimentation et réceptrice déterminées précédemment.

Les résultats ont montré que la présence du Pb et du Zn ne gênent pas le transport du cadmium. Le taux de Cd transporté en 1 heure de la phase source vers la phase réceptrice est de 11% et il est de 90% après 6 heures de transport. Ce taux de transport de Cd est le même que celui obtenu à partir d'une phase aqueuse d'alimentation contenant le Cd seul. Les taux de transport des trois métaux sont consignés dans le tableau IV.6, ils suivent l'ordre de sélectivité suivant : $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$.

Les résultats de cet essai de transport de Cd^{2+} à partir d'un mélange de cations métalliques montrent que ce système microfluidique peut être appliqué à l'extraction sélective de métaux par les MPP.

Tableau IV.6: Extraction compétitive d'un mélange d'ions métalliques (Cd(II), Zn(II), Pb(II)). Phase source: $CdCl_2$ 10^{-1} mM dans NaCl 1M à pH = 5,5; phase réceptrice: 0,5 M $HClO_4$. Débit = $3mL.min^{-1}$.

	% de Cd^{2+} restant dans la phase source		% de Cd^{2+} dans la phase réceptrice	
	t=1h	t= 6h	T= 1h	t=6h
Cadmium (Cd^{2+})	46%	10	11%	90
Zinc (Zn^{2+})	51%	18	5%	79
Plomb (Pb^{2+})	66%	22	3%	75

IV.8. Transport des ions Cd^{2+} à travers les membranes MLS en configuration microfluidique

IV.8.1. Transport du cadmium à travers les MLS dans la cellule à microcanaux

Des expériences de transport du Cd à travers trois membranes liquides supportées de caractéristiques différentes ont été réalisées dans les deux types de cellules. Les membranes utilisées sont la Celgard 2500, Celgard 2400 et Accurel et sont imprégnées par l'aliquat 336 dissous soit dans le chloroforme soit dans le NPOE pendant 24 heures. Les pourcentages de transport obtenus dans les deux phases sont regroupés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7: Pourcentage de transport du Cd(II) à travers Celgard 2500 dans les deux systèmes en fonction de la nature du solvant de la phase membranaire, $t = 8h$.

Solvant organique	Viscosité mPa.s	Constante diélectrique	Cellule classique		Cellule microfluidique	
			Phase I(%)	Phase II(%)	Phase I(%)	Phase II(%)
Chloroforme ($CHCl_3$)	$\mu = 0,59$	$\epsilon = 4,8$	15	14	28	26
2-NPOE	$\mu = 12,8$	$\epsilon = 23,1$	60	60	78	70

On remarque que les pourcentages les plus élevés sont obtenus dans la cellule à microcanaux et lorsque la membrane est imprégnée par l'Aliquat 336 dissous dans le 2-NPOE. Le 2-NPOE de constante diélectrique (ϵ) plus élevée que le chloroforme ($CHCl_3$) solvate mieux le transporteur au sein de la MLS et facilite la diffusion du complexe transporteur-métal. Dans le cas où l'Aliquat 336 est dissous dans le $CHCl_3$, le taux de Cd transporté est plus faible, ceci

peut s'expliquer par le fait que le $CHCl_3$ peut passer dans les deux phases aqueuses en provoquant une perte de phases organiques et par conséquent de l'efficacité de la membrane. D'autre part, les résultats montrent que les différentes membranes transportent le Cd selon l'ordre suivant :

Celgard 2500 (**70%**) > Celgard 2400 (**50%**) >>> Accurel (**0%**)

La membrane Celgard 2500 de porosité la plus élevée et de diamètre des pores de 0,04 mm (tableau IV.8) présente une plus grande capacité à transporter le Cd que les deux autres types de membranes.

Tableau IV.8: Influence des caractéristiques du support sur le pourcentage de transport du Cd(II).

Support	Porosité (%)	Dimension effective du pore (μm)	Epaisseur (μm)	Pourcentage d'extraction	
				Phase I (%)	Phase II (%)
Celgard 2500	45	0,04	25	78%	70%
Celgard 2400	38	0,02	25	60%	50%
Accurel	-	0,1	75-110	0%	0%

IV.8.2. Comparaison du transport de Cd dans les MLS et les MPP

La comparaison de l'efficacité de transport du cadmium (II) par les deux types de membranes MLS et MPP contenant l'aliquat 366 a été réalisé dans le dispositif microfluidique. Les conditions expérimentales du transport sont :

MEMBRANE MPP

Phase I

Cd^{2+} : 0,1mM
 NaCl 1M
 pH=5,5
 Débit=2mL.min⁻¹
 t = 8 h

Membrane

CTA= 0,2g
 2-NPOE=0,3mL
 Aliquat=10⁻²M
 Surface = 1,64cm²

Phase II

HClO₄ 0,5M
 Débit= 2mL.min⁻¹

MEMBRANE MLS

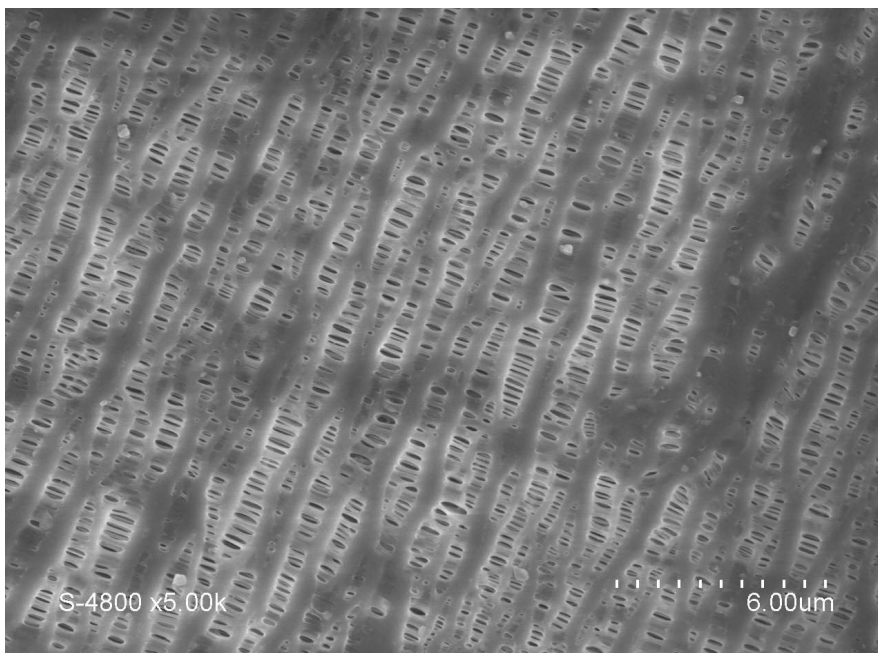
<i>Phase I</i>	<i>Membrane</i>	<i>Phase II</i>
Cd^{2+} :0,1mM	Celgard 2500 imprégnée par	$HClO_4$ 0,5M
NaCl 1M	Aliquat 336 $10^{-2}M$ / 2-NPOE	Débit = $2mL.min^{-1}$
pH =5,5	S=1,64 cm^2	
Débit = $2mL.min^{-1}$		
t = 8 h		

Les résultats du transport sont reportés dans le tableau IV.9. Nous remarquons que le transport de Cd dans la MPP est plus important que dans la MLS, la MPP semble être la membrane la plus intéressante du point de vue efficacité et stabilité pour le transport du Cd dans le dispositif à microcanaux. Pour essayer de comprendre la faible efficacité de la membrane MLS, nous avons analysé cette dernière par MEB.

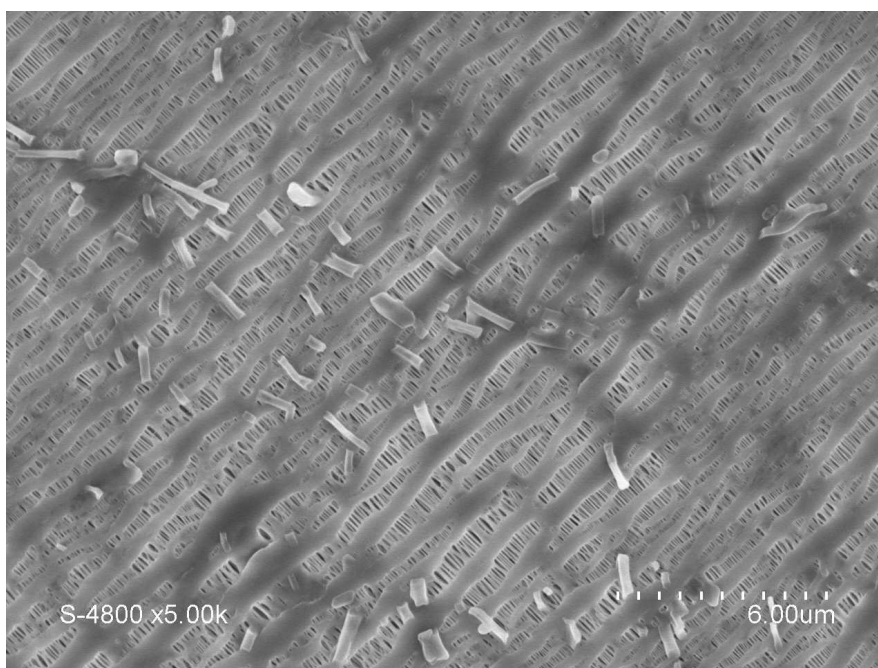
Tableau IV.9: Comparaison des pourcentages de transport du cadmium (II) entre les membranes MLS et MPP contenant 0,1mM d'Aliquat 336 dans 2-NPOE dans les mêmes conditions expérimentale, débit = $2mL.min^{-1}$.

	MLS (Celgard 2500)	MPP
% de Cd(II) dans la phase I	78%	100%
% de Cd(II) dans la phase II	70%	99%

La figure IV.24 montre les images (MEB) de la membrane avant (a) et après transport (b) du Cd. Après transport la surface de la MLS présente des agglomérats et devient colorée en fin d'expérience. On peut donc conclure que le transport des ions Cd à travers une MPP est plus efficace qu'à travers une MLS, ceci peut être expliqué par une augmentation de la viscosité de la phase organique membranaire.



(a) : Avant le transport du cadmium (II).



(b) : Après le transport du cadmium (II).

Figure IV.24: Images MEB d'une surface de la membrane Celgard 2500 avant (a) et après (b) transport du cadmium (II).

IV.9. Conclusion

Le présent travail a démontré la faisabilité de l'extraction continue du cadmium (II) dans un système microfluidique à travers la membrane MPP. Les solutions source et réceptrice ont été livrées en permanence au dispositif par des pompes péristaltiques. Le potentiel de ce nouveau dispositif microfluidique a été brièvement démontré. Comparé à une cellule conventionnelle, le système microfluidique améliore le facteur d'enrichissement (FE) de 20%, réduit le temps du processus d'extraction de deux heures et la membrane peut être réutilisée jusqu'à 16 fois. Ce microsystème à base de MPP peut être également amélioré et appliqué pour faciliter l'extraction et le transport des autres ions métalliques.

- [1] M.A.Chaudry, S.Ahmed, M.T.Malik, waste management, 17 (1997) 211.
- [2] O.Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, J. Membr. Sci. 241 (2004) 177.
- [3] A.A. Nayl, Journal of Hazardous Materials, 173 (2010) 223.
- [4] H. Cui, J. Chen , H. Yang , W. Wang, Y. Liu, D. Zou, W. Liu, G. Men, Chemical Engineering Journal, 232 (2013) 372.
- [5] L. D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Catrall, S.D. Kolev, J. Membr. Sci. 281 (2006) 7.
- [6] L. Wang, R. Paimin, R.W. Catrall, W. Shen, S.D. Kolev, J. Membr. Sci. 176 (2000) 105.
- [7] N. Pont, V. Salvado, C. Fontas, J. Membr. Sci. 318 (1-2) (2008) 340.
- [8] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, J. Membr. Sci. 310 (2008) 438.
- [9] C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, J. Membr. Sci. 263 (2005) 96.
- [10] S. Adlung, B. Lohrengel, L.D. Nghiem, Membr. Wat. Treat. 3(2) (2012) 123.
- [11] M.H.H. Mahmoud,, Sep. Purif. Technol. 84 (2012) 63.
- [12] S. Colin, Traité EGEM, Ed. Hermes Science Publications, Paris, (2004) 17.
- [13] J. Atencia and D.J. Beebe, Nature, 437 (2005) 648.
- [14] S.D. Kolev, J. Membr. Sci. 281 (2006) 7-41.

Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif fixé de ce travail de thèse était l'étude de la diffusion des ions Cd^{2+} entre deux phases miscibles dans un dispositif microfluidique en PDMS et le transport de ces ions Cd^{2+} par membranes d'affinité (MLS et MPP) dans une cellule microfluidique à multicanaux.

Le premier dispositif est une cellule en polydiméthylsiloxane (PDMS) constitué d'un microcanal en forme d'un double Y que nous avons fabriqué et appliqué à l'étude des conditions d'écoulement sans mélange des solutions miscibles de NaNO_3 0,1M dont l'une est à pH basique et l'autre acide. Ce dispositif est appliqué également à la diffusion de Cd (II) d'une phase aqueuse constituée de CdCl_2/KCl à une phase aqueuse constituée de KCl circulant parallèlement dans le microcanal.

Nous avons d'abord déterminé le débit minimal qu'il faut appliquer afin de contrôler la diffusion et la séparation sélective des espèces ioniques dans les canaux du dispositif microfluidique. Les résultats obtenus ont montré qu'à des débits inférieurs ou égale à $150\mu\text{l}/\text{min}$, ce dispositif permet la circulation des deux solutions de NaNO_3 dans le canal sans mélange de ces dernières. En revanche pour les solutions de CdCl_2/KCl , nous avons observé un passage (diffusion) des ions Cd^{2+} de la solution CdCl_2 vers la solution de KCl et que la concentration en ions Cd^{2+} varie faiblement en fonction du débit.

L'application d'un champ électrique entre les électrodes du dispositif microfluidique induit une augmentation du débit molaire des ions Cd^{2+} d'un facteur de 20 pour une solution contenant 0,1M de NaCl .

Le deuxième dispositif est une cellule constituée de deux compartiments à multicanaux appliquée au transport des ions Cd^{2+} à travers deux types de membranes; MPP et MLS. Les membranes MPP sont constituées de CTA, de 2-NPOE et le transporteur est l'Aliquat 336 et les MLS sont à base de polypropylène.

Nous avons d'abord caractérisé la surface des membranes MPP par les techniques spectroscopiques IR, MEB, ATG-DSC et les RX. Les résultats de ces analyses ont montré que les différents constituants des MPP sont liés entre eux par des liaisons faibles de type Van Der Waals.

Les expériences de transport de Cd à travers les MPP dans la cellule microfluidique ont montré que les différents paramètres influencent l'efficacité du transport. Le débit des deux phases aqueuses apparaît comme le facteur déterminant dans l'efficacité de transport.

L'étude expérimentale nous a permis de montrer que l'extraction du cadmium (II) est plus élevée lorsque la concentration en HClO_4 augmente, le débit augmente, et quand le volume

des deux phases aqueuses diminue. D'autre part, la formation du complexe anionique dans la phase source est favorisée par l'augmentation de la concentration en NaCl.

La comparaison des performances des membranes dans le dispositif microfluidique et dans le dispositif conventionnel a été effectuée. Les résultats ont montré que les taux d'extraction du cadmium sont, respectivement, de 100% et 80% dans les cellules microfluidique et conventionnelle après 8 h de transport.

En perspectives, une étude du design de la cellule microfluidique en double Y usiné sur support silicium sera initiée afin de l'optimiser à l'électro extraction d'autres ions métalliques. D'autre part, des études sur la possibilité de réduire le temps de transport du Cd^{2+} dans la cellule microfluidique seront menées.

ANNEXES

TABLE DES FIGURES

CHAPITRE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Diagramme de précipitation du cadmium en fonction du pH.....	7
Figure I.2: Diagramme de spéciation des ions Cd(II) à 0.1 g/L dans l'eau à différentes concentrations de HCl .	8
Figure I.3: Exemple de réseaux microfluidiques naturels.	11
Figure I.4: Nombre de publications scientifiques comprenant le terme "microfluidique" selon la base de données Web of Sciences.	12
Figure I.5: Ecoulements laminaires en microfluidique. Le liquide 1 est de l'eau et le liquide 2 est de l'eau + agent fluorescent.....	14
Figure I.6: Positionnement des microsystèmes dans l'échelle de taille des objets.....	17
Figure I.7: La chronologie de l'apparition et de l'évolution des microsystèmes depuis les années 1960	19
.....	
Figure I.8: Schéma de principe de la photolithographie.....	20
Figure I.9: Pénétration à travers la membrane.....	21
Figure I.10: Classification des membranes.	22
Figure I.11: Schéma de principe du fonctionnement d'une membrane permselective: les espèces (rouge) traversent la membrane alors que les espèces (jaune) sont retenues.	23
Figure I.12: Module utilisant les membranes planes (Illustrations tirées du cahier n° 2 du CFM)	23
Figure I.13: Module à fibres creuses (Illustrations tirées du cahier n° 2 du CFM)	24
Figure I.14: Représentation schématique des différentes structures membranaires.....	24
Figure I.15: Illustration schématique d'une membrane biologique.....	26
Figure I.16: Dispositifs de mise en œuvre de membrane liquide épaisse : (a) Cellule de type pont de Schulmann (tube en U), (b) Contacteur de type cylindre rotatif. A : alimentation, M : membrane, R: réceptrice	27
Figure I.17: Schéma du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.	28
Figure I.18: Exemple de membrane liquide supportée.....	29
Figure I.19: Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide. a) transport simple b) transport facilité.	32
Figure I.20: Transport couplé facilité des ions par la membrane liquide.	33
Figure I.21: Mécanismes de transport à travers une membrane MPP.	34
Figure I.22: Mécanisme de transport à travers une MPP basé sur la coalescence de domaines liquides	35
.....	
Figure I.23: Système microextraction intégré	37
Figure I.24: Illustration schématique de la réaction de chélation et d'extraction.....	38

Figure I.25: Schéma illustratif de la détermination du cobalt par intégration de différentes opérations	39
Figure I.26: Dispositif microfluidique triphasique.....	40
Figure I.27: (a) Dispositif expérimental, (b) photographie d'un écoulement de phases dans des microcanaux. Les flèches indiquent la direction d'écoulement de chaque phase.....	41
Figure I.28. Schéma expérimental d'un système à injection.....	42
Figure I.29: (a) Membrane MLS intégrée dans un dispositif microfluidique entre les canaux d'accepteur et de donneurs. (b) Vue en coupe des deux canaux	43
Figure I.30: (A) Représentation schématique de la puce à microextraction liquide (MLPE). (B) Photos de la puce MLPE.....	44

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Figure II.1: Aliquat 336.....	53
Figure II.2: Formule chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE).	54
Figure II.3: Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).	55
Figure II.4: Photographie de l'ensemble du dispositif comprenant la cellule microfluidique, le pousse-seringue et les seringues.	58
Figure II.5: Schéma représentatif d'une cellule microfluidique en PDMS (à gauche) photo d'un microcanal en double Y (à droite).	58
Figure II.6: Cellule microfluidique en double Y sur son support.....	59
Figure II.7: Les étapes de la photolithographie douce pour réaliser un microcanal.....	60
Figure II.8: Schéma représentant la structure chimique du polydiméthylsiloxane.	60
Figure II.9: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'étude du transport microfluidique du cadmium.	63
Figure II.10 :Représentation schématique de la cellule microfluidique.....	64
Figure II.11: Schéma de la cellule de transport conventionnelle.	66
Figure II.12: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.....	68
Figure II.13: Ensemble de radiations émises lors de l'interaction faisceau et l'échantillon.	69

CHAPITRE III : EXPERIENCES D'ELECTROEXTRACTION DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN FORME D'UN DOUBLE Y

Figure III.1: Schéma de la puce en double Y pour les microécoulements liquide.	73
---	----

Figure III.2: Passage des deux solutions basiques de NaNO_3 à 0,1mol/l de pH 13,1 dans la cellule microfluidique.	74
Figure III.3: Passage des deux solutions de NaNO_3 0.1M de pH différent dans la cellule microfluidique, débit = $200\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	75
Figure III.4 : Schéma représentant l'expérience de la circulation des solutions de KCl et de CdCl_2 dans la cellule microfluidique, débit variable.	76
Figure III.5: Variation de la concentration en Cd^{2+} dans la phase de KCl 0,1M en fonction du débit des solutions qui circulent dans la cellule.	76
Figure III.6: Cd^{2+} passé dans les phases KCl de concentrations (0,02M, 0,1M, 0,5M)	77
Figure III.7: Schéma représentatif d'un montage d'une cellule microfluidique connectée au potentiostat.	78
Figure III.8: Intensité en fonction du temps, ions Cd^{2+} en absence du milieu aqueux NaCl.(U=1V) ..	80
Figure III.9: Intensité en fonction du temps, ions Cd^{2+} en présence du milieu aqueux NaCl80

CHAPITRE IV : TRANSPORT MEMBRANAIRE DES IONS Cd^{2+} DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN SERPENTIN

Figure IV.1: Images MEB de différentes membranes élaborées à partir de: (A) TAC, (B) TAC + 2-NPOE, (C) TAC + 2-NPOE+ Aliquat 336.	85
Figure IV. 2: Spectres FTIR des différents constituants de la membrane MPP. (a) TAC, (b) TAC + 2-NPOE, (c) Aliquat 336 pur, (d) TAC + 2-NPOE+Aliquat 336.	87
Figure IV.3: Courbes ATG de la membrane MPP avec différents constituants (a) TAC (b) TAC + 2-NPOE (c) TAC+2-NPOE+ Aliquat 336.	90
Figure IV.4: Courbes de DSC de la membrane MPP avec différents constituants (a) TAC seul (b) TAC + NPOE (c) TAC+NPOE+ Aliquat 336.	92
Figure IV. 5: Analyse par diffraction des rayons X. des différentes membranes à base de TAC, TAC+2-NPOE et TAC+2-NPOE+Aliquat 336 93
Figure IV.6: Diagramme de spéciation des espèces Cd dans un milieu chlorure. Concentration initiale en métal: 10mg/L.	95
Figure IV.7: Profil de concentration du Cd (II) dans la phase donneur (a), la phase réceptrice (b) et dans la membrane (c) au cours du transport (t=8h) avec le dispositif microfluidique intégrant la membrane MPP. Phase source: 15 mL de CdCl_2 10^{-1} mM dans NaCl 1M à pH = 5,5; phase réceptrice: 15 mL de HClO_4 (0,5 M). Débit des deux phases: $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	96
Figure IV.8: Effet du volume des deux phases sur le transport du cadmium. Phase source: 10^{-1} mM CdCl_2 /NaCl 1M, pH=5.5. Phase réceptrice: HClO_4 0,5M, membrane: TAC+ 0.3 mL (2-NPOE) et 0,3	

mL d'Aliquat 336, t= 8 h, $V_s=V_r= 100\text{mL}$, (b) $V_s=V_r= 50\text{mL}$, (c) $V_s=V_r= 25\text{mL}$, (d) $V_s=V_r= 15\text{mL}$. débit phase source = débit phase réceptrice = $0,6\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$..	99
Figure IV.9: Effet du volume des deux phases sur l'évolution du rendement d'extraction du cadmium en fonction du temps. Phase Source: $10^{-1}\text{mM CdCl}_2/\text{NaCl } 1\text{M}$, pH=5.5. Phase réceptrice: HClO_4 0,5M, membrane: TAC+0.3 mL (NPOE) + 0,3 mL d'Aliquat 336, t= 8 h. $V_s=V_r= 8\text{mL}$, débit phase source = débit phase réceptrice = $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$..	100
Figure IV.10: Effet de la concentration de NaCl sur le pourcentage de Cd^{2+} dans les deux phases aqueuses. Phase source (15mL): $10^{-1}\text{mM CdCl}_2/\text{NaCl } 1\text{M}$, pH=5.5. Phase réceptrice (15mL): HClO_4 0,5M, membrane MPP, débit = $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, t=8h.	102
Figure IV.11: Variation du facteur d'enrichissement en fonction de la nature de la phase réceptrice (15 mL): HClO_4 (0,5 M), HCl (0,5 M), HNO_3 (0,5 M), H_2O . Temps d'extraction: 1h. Phase source: 15 mL CdCl_2 à 10^{-1} mM dans $\text{NaCl } 1\text{M}$, pH = 5,5; débit des deux phases: $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	103
Figure IV.12: Influence de la concentration de HClO_4 sur la récupération du Cd(II) 15 mL de la phase source: CdCl_2 10^{-4} dans $\text{NaCl } (1\text{M})$ à pH= 5,5, 15 mL de la phase accepteur: HClO_4 à différentes concentrations, t = 8h, débit = $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$..	104
Figure IV.13: Pourcentage de Cd^{2+} présent dans la phase source et réceptrice avec un débit identique pour les deux phases. Phase source: 15 mL de CdCl_2 $10^{-1}\text{mM}/\text{NaCl } 1\text{M}$ à pH= 5.5; phase réceptrice: 15 mL de HClO_4 à 0.5 M. Temps d'extraction t= 1h.	106
Figure IV.14: Effet du débit des phases source et réceptrice sur le pourcentage de transport du Cd. Phase source (15 mL): 10^{-4}M CdCl_2 , $\text{NaCl } 1\text{M}$, pH 5.5. Phase réceptrice (15mL): HClO_4 0,5M, membrane: TAC+ 0.3 mL (2-NPOE) + 0,3 mL d'Aliquat 336, t= 6h.	107
Figure IV.15: Débit de la phase accepteur constant ($1 \text{ mL}/\text{min}$): variation du débit de la phase source (0,6; 1 et $2 \text{ mL}/\text{min}$). Phase source (15 mL): $10^{-1}\text{mM CdCl}_2/\text{NaCl } 1\text{M}$, phase réceptrice (15mL): HClO_4 0.5M. Membrane: TAC+ 0,3 ml (2-NPOE) + 0,3 mL d'Aliquat 336, t= 8h.	108
Figure IV.16: Débit de la phase source constant ($1 \text{ mL}/\text{min}$): variation du débit de la phase réceptrice (0,1; 0,3; 0.6 et $1 \text{ mL}/\text{min}$). Phase Source (15 mL): $10^{-1}\text{mM CdCl}_2/\text{NaCl } 1\text{M}$, phase réceptrice (15mL): HClO_4 0,5M. Membrane: TAC+ 0.3 ml (2-NPOE) + 0,3 mL d'Aliquat 336, t= 8h.	108
Figure IV.17: Facteur d'enrichissement en fonction du débit, a) débit identique pour les deux phases, b)variation du débit du donneur,c) variation du débit de l'accepteur.Phase source 15 mL CdCl_2 $10^{-1}\text{mM}/\text{NaCl } 1\text{M}$, pH=5,5; phase réceptrice: 15 mL HClO_4 à 0,5M t=1h	109
Figure VI.18: Schématisation du transport du Cd à travers une MPP en fonction du débit entre les phases source et réceptrice	110
Figure IV.19: Photographies des cellules microfluidique en serpentin avec des canaux microfluidique de différents dimensions utilisées dans ce travail.....	111

Figure IV.20: Evolution de la fraction du Cd présent dans la phase d'alimentation et réceptrice en fonction du temps, Phase source 15 mL CdCl ₂ 10 ⁻¹ mM/ NaCl (1M) à pH=5,5; phase réceptrice:15 mL HClO ₄ 0,5 M, t=8h. Débit = 1mL.min ⁻¹	112
Figure IV.21: Facteur d'enrichissement en fonction du temps obtenu pour la cellule microfluidique et conventionnelle. Phase source: CdCl ₂ 10 ⁻¹ mM dans NaCl 1M à pH=5,5; phase réceptrice:0,5 M HClO ₄ . Débit de deux phases dans la cellule microfluidique =3 mL.min ⁻¹	114
Figure IV.22: Facteur d'enrichissement en fonction du temps obtenu pour la cellule microfluidique et conventionnelle. Phase source:CdCl ₂ 10 ⁻¹ mM dans NaCl 1M à pH = 5,5; phase réceptrice: 0,5 M HClO ₄ . Débit de deux phases dans la cellule microfluidique = 1 mL.min ⁻¹	114
Figure IV.23: Evolution du pourcentage du Cd (II) récupéré en fonction du nombre de cycles d'utilisation. Solution source: 15 mL de CdCl ₂ 0,1 mM dans NaCl 1M, solution réceptrice: 15 mL de HClO ₄ à 0.5M; Membrane: MPP, débit des deux phases 1mL.min ⁻¹	116
Figure IV.24: Images MEB d'une surface de la membrane Celgard 2500 avant (a) et après transport (b) du cadmium (II).	120

TABLE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1: Caractéristiques des écoulements visqueux en fonction du nombre de Reynold.....	14
Tableau I.2: Techniques de séparation à membrane; nature du perméat et de la force motrice (ΔC : gradient de concentration, ΔE : gradient de potentiel, ΔP : gradient de pression, ΔT : gradient de température).....	25
Tableau I.3: Comparaison des différentes techniques membranaires.	29
Tableau I.4: Quelques travaux réalisés avec les membranes polymères plastifiées en utilisant différents transporteurs basiques.	31
Tableau I.5: Flux de transfert en fonction de la force motrice.	34

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Tableau II.1: Propriétés physiques de l'Aliquat 336.....	53
Tableau II.2: Propriétés du solvant organique utilisé.....	54
Tableau II.3: Liste des composés inorganiques utilisés.	55
Tableau II.4: Diamètre calibré pour différents volumes de seringues.....	62
Tableau II.5: Dispositifs microfluidiques pour différentes dimensions du microcanal.....	65
Tableau II.6: Conditions standards d'analyse des ions en spectrophotométrie d'absorption et d'émission(*) atomique.....	68

CHAPITRE III : EXPERIENCES D'ELECTRO EXTRACTION DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN FORME D'UN DOUBLE Y

Tableau III.1: Zone de virage et variation de couleur pour certains indicateurs colorés.....	73
Tableau III. 2: Effet du champ électrique sur la diffusion des ions Cd^{2+} en absence de NaCl.....	79
Tableau III. 3: Effet du champ électrique sur la diffusion des ions Cd^{2+} en présence de NaCl.....	79

CHAPITRE IV : TRANSPORT MEMBRANAIRE DES IONS Cd^{2+} DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE EN SERPENTIN

Tableau IV.1: Bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractérisant le TAC, 2-NPOE, TAC+2-NPOE et l'Aliquat 336.....	86
Tableau IV.2: Effet du volume de la phase source et réceptrice sur le transport du Cd. Phase source: $[CdCl_2] = 10^{-4}M$, $[NaCl]=1M$, pH 5.5. Phase réceptrice: 0,5M $HClO_4$. Membrane MPP: TAC + 0,3 mL+2-NPOE+ 0,3 mL de l'Aliquat 336, t = 8h, débit phase source= débit phase réceptrice = 0,6 mL.min ⁻¹	97
Tableau IV.3: Influence du diamètre des tubes sur le pourcentage du transport du Cd. Phase Source: $10^{-1}mM CdCl_2/NaCl 1M$ (pH=5.5). Phase réceptrice: 0,5M $HClO_4$, membrane: TAC+ 0,3 mL (2-	

NPOE) + 0,3 mL d'Aliquat 336. Débit phase source = débit phase réceptrice = 0.6 mL.min ⁻¹ , V _S =V _R =15 mL, t=8 h.....	105
Tableau IV.4: Dimensions caractéristiques des cellules en serpentins avec des canaux de géométrie différente	111
Tableau IV.5: .Effet de la miniaturisation sur le rapport surface/volume	115
Tableau IV.6: Extraction compétitive d'un mélange d'ions métalliques (Cd(II), Zn(II), Pb(II)). Phase source: CdCl ₂ 10 ⁻¹ mM dans NaCl 1M à pH = 5,5; phase réceptrice: 0,5 M HClO ₄ . Débit = 3mL.min ⁻¹	117
Tableau IV.7: Pourcentage de transport du Cd(II) à travers Celgard 2500 dans les deux systèmes en fonction de la nature du solvant de la phase membranaire, t = 8h.	117
Tableau IV.8: Influence des caractéristiques du support sur le pourcentage de transport du Cd(II)...	118
Tableau IV.9: Comparaison des pourcentages de transport du cadmium (II) entre les membranes MLS et MPP contenant 0,1mM d'Aliquat 336 dans NPOE dans les mêmes conditions expérimentales, débit = 2 mL.min ⁻¹	119

Extraction et transport des ions de cadmium par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques

Résumé

L'extraction et la séparation des ions de cadmium à partir de solutions mixtes CdCl_2/KCl et de CdCl_2/KCl en présence de NaCl dans un dispositif constitué d'un microcanal en forme d'un double Y en polydiméthylsiloxane ont été étudiées. Le débit minimal et le champ électrique optimal qu'il faut appliquer afin de contrôler la diffusion et la séparation sélectives des espèces ioniques dans les canaux du dispositif microfluidique ont été déterminés. Les résultats obtenus ont montré que ce dispositif microfluidique permet la circulation des deux solutions ioniques dans le canal sans mélange de ces dernières pour des valeurs du débit inférieur ou égal à $150 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. L'application d'un champ électrique entre les électrodes du dispositif microfluidique induit une augmentation du débit molaire des ions Cd^{2+} d'un facteur de 20 en présence de NaCl .

L'extraction des ions Cd^{2+} par membrane polymère d'inclusion (PIM) intégrée dans une cellule microfluidique en téflon à multicanaux a été également étudiée. La membrane (PIM) est composée d'un support le triacétate de cellulose (CTA), d'un extractant l'Aliquat 336 et d'un plastifiant le nitro phenyl octyl ether (NPOE). L'étude expérimentale nous a permis de montrer que l'extraction du cadmium (II) dépend fortement de l'acidité et de la nature de l'acide de la phase aqueuse réceptrice, du volume des deux phases aqueuses et du débit d'écoulement des solutions. La meilleure extraction (100%) est obtenue avec HClO_4 et lorsque le débit est de $3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le volume des deux phases aqueuses est égal à 15mL. Le cadmium est transporté sous forme d'une paire d'ions $\text{R}_4\text{N}^+\text{CdCl}_3^-$ et la formation de l'anion CdCl_3^- est favorisée par l'introduction de NaCl jouant le rôle d'effet d'ions communs. D'autre part, la microextraction du cadmium par membrane polymère d'inclusion est nettement meilleure que celle obtenue dans une cellule de transport conventionnelle.

Mots-clés: **Extraction du cadmium(II), Membrane polymère plastifiée, Microfluidique, Aliquat 336.**

Extraction and transport of cadmium ions by affinity membranes in microfluidic devices

Summary

The extraction and the separation of cadmium ions from binary mixture of the solutions CdCl_2/KCl and of CdCl_2/KCl in the presence of NaCl in a microchannel device having a Y double form of polydimethylsiloxane was studied. The minimal flow and the optimal electric field that it is necessary to apply in order to control the selective diffusion and the separation of the ionic species in the channels of the microfluidic device were determinate. The results obtained showed that this microfluidic device allows the circulation of the two ionic solutions in the channel without mixture of these last for values of the flow less or equal to $150 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. The application of an electric field between the electrodes of the device microfluidic induced an increase in the molar flow of the ions Cd^{2+} of a factor of 20 in the presence of NaCl .

The extraction of Cd^{2+} ions with polymeric membrane inclusion (PIM) integrated in a microfluidic teflon cell multichannel was also studied. Membrane (PIM) is composed of a support cellulose triacetate (CTA), of an extractant Aliquat 336 and a plasticizer nitro phenyl octyl ether (NPOE). The experimental study has allowed us to show that the extraction of cadmium (II) depends strongly on the acidity and the nature of the acid of the receiving aqueous phase, the volume of two aqueous phases and the flow rate solutions. The best extraction (100%) is obtained with HClO_4 and when the flow rate is $3 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and the volume of two phases is equal to 15mL. The cadmium is transported in the form of an ion pair $\text{R}_4\text{N}^+\text{CdCl}_3^-$ and the formation of the anion CdCl_3^- is promoted by the introduction of NaCl acting as common ion effect. On the other hand, the microextraction of cadmium by polymeric membrane inclusion in microchannel cell is clearly better than that obtained in a conventional transport cell.

Key words: **Cadmium (II) extraction, Polymer inclusion membrane, Microfluidic, Aliquat 336.**